ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



187. BAND HEFT 6 DEZEMBER 1940

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES. LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

A. v. Kiss und *P. Csokán*, Zur Lichtabsorption von Kobaltrhodanitlösungen. 2. Wasser-Nichtelektrolyten als Lösungsmittel. (Mit 7 Abbildungen im Text.) Eingegangen am 11. 11. 40.)

Antonio Giacalone, Beziehungen zwischen Oberflächenspannung, Binnendruck, Dampfspannung und osmotischen Druck. Ein Beitrag zum Studium der Lösungen. (Mit 8 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 14. 10. 40.)

R. Linke, Der Einfluß der Konstitution auf die Viscosität von Flüssigkeiten. (Eingegangen am 15. 12. 40.)

R. Linke, Über die Viscosität von binären Flüssigkeitsgemischen. (Mit 6 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 18. 12. 40.)

F. Pruckna, Lichtabsorption und Konstitution der Chlorophyllderivate. III. Absorption der Dioxydkörper. (Mit 7 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 21. 12. 40.)

G. Jander und *H. Spandau*, Die Bestimmung von Molekular- und Ionengewichten gelöster Stoffe nach den Methoden der Dialyse und der freien Diffusion. 3. Mitteilung und zugleich Entgegnung auf die Arbeit von H. Brintzinger. (Eingegangen am 23. 12. 40.)

Die Bestimmung von Molekular- und Ionengewichten gelöster Stoffe nach den Methoden der Dialyse und der freien Diffusion.

Von

H. Brintzinger.

(Eingegangen am 28. 9. 40.)

Für die Untersuchung der Stoffe im gelösten Zustand hat sich die Dialysenmethode als besonders gut brauchbar erwiesen. Gegen diese Methode werden nun von G. Jander und H. Spandau in einer in dieser Zeitschrift erschienenen[1]) Veröffentlichung Einwendungen vorgebracht. Diese Einwendungen sind unrichtig, wie aus folgendem eindeutig hervorgeht.

Über die Zusammensetzung der kristallisierten Verbindungen ist man heute durch die zahlreichen und sorgfältig ausgeführten chemischen und physikalischen Untersuchungen, die über dieses Problem veröffentlicht wurden, bestens unterrichtet. Dagegen weiß man auffallend wenig über die Zusammensetzung der in Lösung sich befindenden Einzelteilchen von Verbindungen, da man diese Einzelteilchen als solche nicht isolieren und für sich mit Hilfe der für die Untersuchung der festen Stoffe bewährten Methoden untersuchen kann. Es besteht aber sowohl aus wissenschaftlichen Gründen sowie auf Grund technischer Notwendigkeiten ein großes Interesse, auch etwas über die Zusammensetzung der Stoffe im Zustand der Lösung erfahren zu können, denn eine überaus große Zahl von wissenschaftlich und technisch bedeutungsvollen Prozessen spielt sich mit Stoffen ab, die sich im Zustand der Lösung befinden.

Beim Lösen eines festen Stoffes können die Einzelteilchen desselben entweder als solche erhalten bleiben, reaktionsfähigere können mit den Molekülen des Lösungsmittels oder mit Lösungsgenossen — seien dies Ionen oder Moleküle — unter Aufbau neuer stabiler Teilchen reagieren, eventuell können auch zwei oder mehr der in Lösung gehenden Einzelteilchen, je nach den Versuchsbedingungen, sich zu stabileren polymeren Teilchen aggregieren.

Will man die Zusammensetzung der gelösten Einzelteilchen eines Stoffes bestimmen, so muß man insbesondere das wahre Gewicht dieser Teilchen feststellen.

[1]) G. Jander und H. Spandau, Z. physik. Chem. (A) 185 (1939) 325.

Hierzu eignen sich aber die üblichen Molekulargewichtsbestimmungsmethoden, wie z. B. die kryoskopische oder ebullioskopische Methode, nicht gut, denn diese Verfahren geben nur an, in wieviel Einzelteilchen ein in Lösung gegangener Stoff zerfällt, sie zählen also diese Teilchen, sie vermögen aber höchstens andeutungsweise darüber etwas auszusagen, ob die ursprünglichen, in Lösung gegangenen Teilchen als solche in der Lösung erhalten geblieben sind oder ob sie mit Lösungsmittelmolekülen bzw. Lösungsgenossen unter Bildung neuer Einzelteilchen zusammengetreten sind.

Um das wahre Gewicht gelöster Ionen oder Moleküle zu ermitteln, ist es also notwendig, eine Methode anzuwenden, die nicht die Zahl der gelösten Einzelteilchen feststellt, sondern welche solche Vorgänge messend zu verfolgen gestattet, auf die das wahre Teilchengewicht von entscheidendem Einfluß ist.

So können z. B. die wahren Teilchengewichte gelöster Stoffe mit Hilfe der von W. Oeholm[1]) ausgearbeiteten Methode zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten bei freier Diffusion erhalten werden, da Diffusionskoeffizient und Teilchengewicht in einem gesetzmäßigen Zusammenhang miteinander stehen.

Leider stehen aber der allgemeinen Anwendung der Diffusionsmethode nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten entgegen. So dauert die Durchführung einer einzigen Messung meist 1 bis 2 Wochen; während dieser Zeit muß die Apparatur absolut erschütterungsfrei und thermokonstant aufgestellt sein, damit keinerlei Durchmischung der Flüssigkeit eintritt, ebenso muß bei der Beschickung des Apparates sowie bei der Entnahme und Trennung der zu untersuchenden Flüssigkeitsschichten jegliche Erschütterung und Durchmischung vermieden werden. Außerdem darf der zu untersuchende Stoff während der langen Versuchsdauer sich nicht verändern, d. h. sich zersetzen oder altern.

Ein ganz wesentlicher Fortschritt gegenüber der Diffusionsmethode ist nun die von mir ausgearbeitete und zur physikalisch-chemischen Meßmethode entwickelte „Dialysenmethode"[2]). Mit ihr

[1]) W. Oeholm, Z. physik. Chem. **50** (1904) 309; **70** (1910) 378.

[2]) H. Brintzinger und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **168** (1927) 145, 150; **172** (1928) 426; **181** (1929) 237; **184** (1929) 97; **196** (1931) 33, 44, 50, 55, 61; **220** (1934) 172, 177; **221** (1934) 21; **222** (1935) 113, 312, 317; **223** (1935) 101, 106, 253, 393; **224** (1935) 93, 97, 103, 280, 283, 325; **225** (1935) 33, 213, 217, 221, 312, 365; **227** (1936) 107, 341, 351; **228** (1936) 61, 77; **229** (1936) 410; **230** (1936) 28, 176,

können die wahren Molekular- und Ionengewichte in kürzester Zeit, z. B. innerhalb einer Stunde, bestimmt werden, man benötigt keinen erschütterungsfreien und thermokonstanten Raum, die Apparatur selbst sowie das Arbeiten mit ihr sind so einfach wie möglich, so daß Fehler eigentlich nicht entstehen können. Zugleich hat man bei der Bestimmung der Teilchengewichte mit der Dialysenmethode eine Kontrolle darüber, ob der untersuchte Stoff in einheitlichen Teilchen in der Lösung vorhanden ist oder ob z. B. die Teilchen des Stoffes in einem niedrigen und höheren Aggregationsgrad gleichzeitig in der Lösung nebeneinander vorliegen[1]). Eine solche Kontrolle liefert die Diffusionsmethode nicht, sie täuscht in einem solchen Falle ein „mittleres Molekulargewicht" vor.

Bei der Messung mit der Dialysenmethode läßt man die zu untersuchenden gelösten Teilchen aus einer während der Dauer des Versuches durch Rühren homogen gehaltenen „Innenflüssigkeit" durch die Poren einer dünnen, sehr leicht durchlässigen Membran in die aus dem reinen Lösungmittel bestehende „Außenflüssigkeit" diffundieren[2]). Unter ganz bestimmten, streng einzuhaltenden Versuchsbedingungen erfolgt die Diffusion der gelösten Teilchen durch die Poren der Membran nach einfachen, von mir gefundenen Gesetzen[3]), deren wichtigstes das „Abklingungsgesetz": $c_t = c_0 \cdot e^{-\lambda t}$ ist. Hierin ist c_0 die Konzentration des zu bestimmenden Teilchens in der Innenflüssigkeit zu Beginn der Messung, c_t die Konzentration nach der Zeit t, e die Basis des natürlichen Logarithmus und λ der unter den gegebenen Versuchsbedingungen für das zu untersuchende Molekül oder Ion charakteristische „Dialysenkoeffizient". Ich wählte hierfür die Bezeichnung „Dialysenkoeffizient" und nicht „Dialysenkonstante", weil es sich in diesem Falle nicht um eine für

381, 416; **231** (1937) 281, 327, 337, 342; **232** (1937) 415; **235** (1937) 110, 115, 120, 124, 126, 242, 244; **242** (1939) 193, 197. Naturwiss. **18** (1930) 354. Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 988. Z. angew. Chem. **46** (1933) 389; **47** (1934) 61. Kolloid-Z. **68** (1934) 36; **70** (1935) 198.

[1]) H. Brintzinger und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **181** (1929) 239; **224** (1935) 97, 103; **232** (1937) 416. [2]) Als „Dialyse" bezeichnen wir die Diffusion eines gelösten Stoffes durch eine „Porenmembran", während wir das Hindurchlösen eines Stoffes durch eine porenlose Membran „Diasolyse" nennen. Über die Diasolyse und deren Gesetze siehe H. Brintzinger und H. Beier, Kolloid-Z. **79** (1937) 324. [3]) H. Brintzinger, Z. anorg. allg. Chem. **168** (1927) 145, 150; **172** (1928) 426; **196** (1931) 33; **228** (1936) 65; **231** (1937) 337. Naturwiss. **18** (1930) 354.

die betreffenden Teilchen charakteristische Stoffkonstante handelt, denn die Größe des gefundenen Dialysenkoeffizienten ist nicht nur von der Art der diffundierenden Teilchen, sondern auch von anderen Gegebenheiten abhängig, z. B. von der Art der benützten Membran, der spezifischen Membranfläche, d. h. dem Verhältnis von Membranfläche zur Menge der dialysierenden Flüssigkeit, der Art und Konzentration etwa vorhandener Lösungsgenossen, z. B. eines für die Untersuchung des Gewichtes von Ionen erforderlichen Fremdelektrolyten, dessen Anwesenheit notwendig ist, damit die Ionen des untersuchten Stoffes elektrostatisch unabhängig voneinander durch die Membran zu diffundieren vermögen.

Die Dialysenmethode ist eine Bezugsmethode, man muß, um das wahre Molekular- bzw. Ionengewicht zu erhalten, den Dialysenkoeffizienten des zu bestimmenden Moleküls bzw. Ions in Beziehung setzen zum Dialysenkoeffizienten eines unter völlig gleichen Bedingungen untersuchten Moleküls oder Ions von bekanntem Gewicht. Die nach $\lambda = \frac{\log c_0 - \log c_t}{t \cdot \log e}$ gefundenen Dialysenkoeffizienten λ_x und λ_B des zu bestimmenden und des Bezugsstoffes stehen mit deren Teilchengewichten M_x und M_B in folgendem gesetzmäßigen Zusammenhang[1]: $M_x = \left(\frac{\lambda_B}{\lambda_x}\right)^2 M_B$.

Außer dem Teilchengewicht ist, wie wir gefunden haben[2], auch die Form der diffundierenden Teilchen von Einfluß auf die Größe des Dialysenkoeffizienten. So sind zwar die nach $\lambda \cdot \sqrt{M} = K$ erhaltenen K-Werte von vergleichbaren Verbindungen homologer Reihen recht gut übereinstimmend, sie differieren aber, wenn man z. B. ein langgestrecktes und ein kompaktes Molekül, wie z. B. *n*- oder sekundären Butylalkohol einerseits mit tertiärem Butylalkohol andererseits, in Vergleich setzt. Noch größer sind die Diskrepanzen beim Vergleich der K-Werte von aliphatischen und aromatischen Verbindungen. Genaue bzw. sehr angenäherte Molekulargewichte erhält man daher bei der Bezugnahme auf ähnlich gebaute und möglichst ähnlich schwere Moleküle, unrichtige Resultate werden aber erhalten, wenn man sich auf ein völlig anders gebautes Molekül bezieht.

---

[1]) H. Brintzinger und Mitarbeiter, Naturwiss. **18** (1930) 354. Z. anorg. allg. Chem. **196** (1931) 33; **232** (1937) 415.
[2]) H. Brintzinger und H. G. Beier, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935) 325.

Da die gelösten Ionen im wesentlichen kugelsymmetrisch und damit gleichartig aufgebaut sind, treten Schwierigkeiten der erwähnten Art bei der Bestimmung von Ionengewichten kaum ein, so daß sich die Dialysenmethode ganz besonders gut zur Untersuchung der Zusammensetzung von Ionen im Zustand der Lösung eignet.

Ich habe in den letzten 13 Jahren mit meinen Mitarbeitern eine große Zahl von Stoffen im gelösten Zustand untersucht, wobei sich die Dialysenmethode als vortreffliche Hilfe bei der Bearbeitung dieses neuen Forschungsgebietes erwies. Wir sind zur Zeit außer mit der Durchführung weiterer neuer Untersuchungen auf diesem von uns angeschnittenen Gebiet, insbesondere mit der Kontrolle und Sicherstellung der früheren Ergebnisse beschäftigt, um, nach Ausmerzung etwaiger Unrichtigkeiten, eine zusammenfassende Darstellung über die Dialysenmethode und die mit ihrer Hilfe unter Heranziehung ergänzender Methoden erhaltenen neuen Erkenntnisse von den Stoffen im gelösten Zustand zu geben.

Nun erschien vor etwa einem halben Jahr eine Abhandlung von G. Jander und H. Spandau[1]) über „die Bestimmung von Molekular- und Ionengewichten gelöster Stoffe nach den Methoden der Dialyse und der freien Diffusion", die dadurch, daß sie Mißverständliches und Unrichtiges enthält, geeignet ist, ein falsches Bild über die Dialysenmethode und die mit ihr bisher durchgeführten Messungen zu verursachen. Es ist die Aufgabe der vorangegangenen und der folgenden Zeilen, diese Mißverständnisse zu beseitigen.

1. Nach G. Jander und H. Spandau[2]) ist die Molekulargewichtsbestimmungsmethode von J. H. Northrop und M. L. Anson[3]) eine Dialysenmethode, bei der an Stelle einer Membran eine Glasfilterplatte angewandt wird. Nun ist aber für die Dialysenmethode Voraussetzung, daß sich der Diffusionsvorgang ausschließlich in den Poren der Membran abspielt und daß während der Messung die Konzentration der Innenflüssigkeit durch genügendes Rühren stets homogen gehalten wird. Eine partielle Verarmung der Innenflüssigkeit an dialysierenden Teilchen in der Nähe der Membran darf also nicht eintreten. Nach Northrop und Anson befindet sich aber die Innenflüssigkeit in einem Behälter, der unten durch die Glasfritte begrenzt ist, eingeschlossen und wird nicht gerührt. Der Behälter ist oben

[1]) G. Jander und H. Spandau Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 325.
[2]) G. Jander und H. Spandau, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 330.
[3]) J. H. Northrop und M. L. Anson, J. Gen. Physiol. **12** (1929) 543.

durch einen Hahn verschlossen, damit keine Filtration durch die verhältnismäßig groben Poren der Glasfritte erfolgen kann. Das Verfahren nach Northrop und Anson ist demnach mehr als Diffusionsmethode, eventuell als Kombination von Diffusions- und Dialysenmethode anzusprechen, die Glasfritte dient im wesentlichen zur Verhinderung der Mischung von Lösung und reinem Lösungsmittel bei der Beschickung des Diffusionsapparates. Da die Innenlösung nicht gerührt wird, wird sie selbstverständlich sehr rasch in der Nähe der Glasfritte an diffundierendem Stoff verarmen, und es wird sich innerhalb des mit der Innenlösung beschickten Gefäßes ein Konzentrationsgefälle einstellen. Messungen des Dialysenkoeffizienten unter Anwendung von Glasfritten wurden dagegen von uns[1]) durchgeführt, wobei sich stets, trotz der sehr groben Poren der Glasfritten, außerordentlich kleine Werte für die Dialysenkoeffizienten ergaben, die aber keine konstanten K-Werte für ähnlich gebaute Verbindungen zeigten.

2. Die Membranfrage. Bei einer Methode, bei der die Geschwindigkeit der Diffusion gelöster Einzelteilchen durch eine Dialysiermembran gemessen wird, ist selbstverständlich die Frage nach der Art der Membran von größter Bedeutung. Wir haben verschiedene Membranen, Glasfritten, ,,Pergamentpapier zur Dialyse C 155:100" von Schleicher und Schüll, Cellophan und Cuprophan verschiedener Stärke sowie poröse Metallfolien auf ihre Eignung untersucht. Dabei ergab sich, daß sich Cellophan, Qual. 300, und die verschiedenen Cuprophanmembranen für die Messung des Dialysenkoeffizienten ganz besonders gut eignen, da sie unter den einzuhaltenden Versuchsbedingungen keinen Filtrationseffekt zeigen, trotzdem aber verhältnismäßig hohe Werte für die Dialysenkoeffizienten geben. Die mit Hilfe dieser Membranen durchgeführten Messungen führten in fast allen Fällen zu den erwarteten bzw. plausiblen Teilchengewichten. Es seien z. B. nachstehend einige Ionen angeführt, deren Gewichte in diesem Sinne gefunden wurden: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$,

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\(H_2O)\end{matrix}\right]^{3+}, \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right]^{3+}, \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\(NO_3)\end{matrix}\right]^{2+}, \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]^{2+}, \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\F_2\end{matrix}\right]^{1+},$$

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\CO_3\end{matrix}\right]^{1+}, \left[\begin{matrix}(NH_3)_4\\Co\ H_2O\\Br\end{matrix}\right]^{2+}, \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\S_2O_3\end{matrix}\right]^{1+}, [Cr(NH_3)_6]^{3+}, [Cr\,en_3]^{3+},$$

[1]) H. Brintzinger und H. Beier, Z. anorg. allg. Chem. **230** (1937) 381.

$[Cr\,pn_3]^{3+}$, $\left[\begin{matrix}(NH_3)_4\\ Cr\,H_2O\\ Cl\end{matrix}\right]^{2+}$, $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$,
$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ce(H_2O)_6]^{3+}$, $[La(H_2O)_6]^{3+}$,
$[Ca(H_2O)_6]^{2+}$, $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_{18}]^{3+}$, $[Al(H_2O)_{18}]^{3+}$,
$[Be(H_2O)_{12}]^{2+}$, $[Th(H_2O)_{12}]^{4+}$, $\left[Fe_3\begin{matrix}(HCOO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]^{1+}$, $\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]^{1+}$,
$\left[Cr_3\begin{matrix}(HCOO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]^{1+}$, $[Co(HCOO)_6]^{4-}$, $[Ni(HCOO)_6]^{4-}$, $[Zn(HCOO)_6]^{4-}$,
$[Cu(HCOO)_4]^{2-}$, $[Cd(HCOO)_4]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Co(CN)_6]^{3-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$
$[Cu(CN)_4]^{3-}$, $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Cd(CN)_4]^{2-}$, $[Ag(CN)_2]^{1-}$, $[W(CN)_8]^{2-}$,
$[Mn(CN)_6)^{3-}$, $[V(CN)_6]^{3-}$, $[Cr(CN)_6]^{3-}$, $[VO(CN)_4]^{1-}$, $[UO_2(CN)_4]^{2-}$,
$\left[\begin{matrix}Fe(CN)_5\\ NO\end{matrix}\right]^{2-}$, $\left[\begin{matrix}Fe(CN)_5\\ NH_3\end{matrix}\right]^{2-}$, $\left[\begin{matrix}Fe(CN)_5\\ NO_2\end{matrix}\right]^{1-}$, $\left[\begin{matrix}AsS_4\\ (H_2O)_2\end{matrix}\right]^{3-}$, $\left[\begin{matrix}SbS_4\\ (H_2O)_2\end{matrix}\right]^{3-}$,
$\left[\begin{matrix}SnS_4\\ (H_2O)_2\end{matrix}\right]^{3-}$, $\left[\begin{matrix}MoS_4\\ (H_2O)_2\end{matrix}\right]^{3-}$, $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$,
$[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[TiO(C_2O_4)_2]^{2-}$, $[VO(C_2O_4)_2]^{1-}$, $[UO_2(C_2O_4)_2]^{2-}$,
$[V(C_3H_2O_4)_3]^{3-}$, $[Cr(C_3H_2O_4)_3]^{3-}$, $[Mn(C_3H_2O_4)_3]^{3-}$, $[Co(C_3H_2O_4)_3]^{3-}$,
$[Pr(C_3H_2O_4)_3]^{3-}$, $[Nd(C_3H_2O_4)_3]^{3-}$, $[VO(C_3H_2O_4)_2]^{1-}$, $[UO_2(C_3H_2O_4)_2]^{2-}$,
$[Ag(SCN)_2]^{1-}$, $[Cu(SCN)_2]^{1-}$, $[Zn(SCN)_4]^{2-}$, $[Cd(SCN)_4]^{2-}$,
$[Mn(SCN)_4]^{2-}$, $[Ni(SCN)_4]^{2-}$, $[Fe(SCN)_4]^{2-}$, $[VO(SCN)_4]^{1-}$,
$[V(SCN)_6]^{3-}$, $[Fe(SCN)_6]^{3-}$, $[Al(SCN)_6]^{3-}$, $[UO_2(C_2H_3O_2)_3]^{1-}$,
$[Sb(OH)_6]^{1-}$, $Sb(OH)_4]^{1-}$, $[Ge(OH)_6]^{2-}$ u. a. Eine Reihe komplexer Ionen wurde anders gefunden als erwartet wurde, so erhielten wir für die Äthylendiamin- und Propylendiaminkomplexe des Kobalt III-Ions sowie für die Oxalato-, Malonato- und Sulfatoverbindungen der zweiwertigen Zentralionen stets das Doppelte des zu erwartenden Ionengewichtes. Wir nehmen daher an, daß diese Verbindungen folgendermaßen konstituiert sind: $en_2Co\begin{matrix}H_2N-C_2H_4-NH_2\\ H_2N-C_2H_4-NH_2\end{matrix}Co\,en_2$ und

$$(C_2O_4)_2Me\begin{matrix}O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O\\ O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O\end{matrix}Me(C_2O_4)_2,$$

wobei allerdings noch weitere Beweise für die Möglichkeit dieser Formulierung erbracht werden müssen.

Die Tatsache, daß wir für die Polymolybdän- und Polywolframsäuren die richtigen Teilchengewichte gefunden haben[1]), während G. JANDER[2]) und Mitarbeiter mit der Diffusionsmethode teils richtige, teils abweichende Gewichte ermittelten, scheint mir weder gegen die Dialysenmethode noch gegen die von uns damals angewandte Cellophanmembran, Qual. 300, zu sprechen, ebensowenig auch die Tatsache, daß wir unter Verwendung von Cellophan, Qual. 300, als Membran für die in alkalischen Lösungen existierenden Polyvanadationen[3]) dieselben Ionengewichte fanden wie G. JANDER und K. F. JAHR[4]).

In Übereinstimmung mit unseren Erfahrungen stehen die Ergebnisse, die MCBAIN[5]) hinsichtlich der Durchlässigkeit von Cellophanmembranen erhielt. MCBAIN stellte fest, daß „Cellophane Nr. 600 du Pont", das in Wasser maximal gequollen wurde, für alle molekulardispersen Lösungen ohne Siebwirkung durchlässig ist. Wir haben allerdings für unsere Messungen nicht Cellophan 600, sondern die noch viel leichter durchlässigen Membranen Cellophan 300 und Cuprophan 15 bzw. 10 benützt.

G. JANDER und H. SPANDAU[6]) schlagen nun die Verwendung einer Cellamembran (Porenradius 500 Å) für die Messung des Dialysenkoeffizienten vor. Es ist sehr begrüßenswert, daß somit eine weitere Membran für die Messungen mit der Dialysenmethode zur Verfügung steht.

Bei Verwendung der Cellamembran hat die Zähigkeit der Lösung denselben Einfluß auf den Wert des Dialysenkoeffizienten wie auf den des Diffusionskoeffizienten, wie JANDER und SPANDAU feststellten[5]). Für die praktische Ionengewichtsbestimmung ist dies allerdings ohne Bedeutung, da der Dialysenkoeffizient des zu bestimmenden Ions und der Dialysenkoeffizient des Bezugsions ohnehin unter genau gleichen Versuchsbedingungen, also auch bei genau gleicher Art und Konzentration des Fremdelektrolyten, bestimmt werden müssen, damit eine sichere Gewähr für die Richtigkeit des ermittelten Ionengewichtes besteht. Der Wert für die Zähigkeit der

[1]) H. BRINTZINGER und CH. RATANARAT, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935) 97.
[2]) G. JANDER und K. F. JAHR, Z. anorg. allg. Chem. **180** (1929) 136; **208** (1932) 151. Kolloid-Beih. **41** (1935) 18. Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 335, 338.
[3]) H. BRINTZINGER und J. WALLACH, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935) 103.
[4]) G. JANDER und K. F. JAHR, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933) 49; **212** (1933) 1; **217** (1934) 65; **219** (1934) 263; **220** (1934) 201. Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 65.
[5]) MCBAIN und Mitarbeiter, J. Gen. Physiol. **12** (1928) 187. Trans. Faraday Soc. **26** (1930) 157.
[6]) G. JANDER und H. SPANDAU, loc. cit. und Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 13.

Lösungen geht infolgedessen gar nicht in die Gleichungen zur Errechnung der Dialysenkoeffizienten bzw. der Ionengewichte ein.

3. Bezugsion: Da es sich bei der Dialysenmethode um eine Bezugsmethode handelt, bei der unter genau denselben Versuchsbedingungen der Dialysenkoeffizient des Stoffes, dessen Teilchengewicht bestimmt werden soll, in Beziehung zu dem Dialysenkoeffizienten eines Stoffes mit bekanntem Teilchengewicht gesetzt werden muß, ist selbstverständlich auch die Wahl des jeweils richtigen Bezugsstoffes von größter Wichtigkeit. Wir haben für die Bestimmung von Ionengewichten neben komplexen Ionen[1]) oft das Chromat- und das Thiosulfation angewandt. Unter anderem wurde das Ionengewicht von $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ unter Anwendung von sieben komplexen Kationen, zwei komplexen Anionen sowie von Thiosulfation als Bezugsionen ermittelt und dabei stets das richtige, zu erwartende Gewicht gefunden[1]). Dies sowie die Tatsache, daß unter Anwendung von insbesondere dem Thiosulfat- und dem Chromation die zahlreichen oben zum Teil angeführten Ionengewichte richtig gefunden wurden, spricht dafür, daß wir für unsere Messungen die richtigen Bezugsionen benützt haben. Trotz dieser offensichtlichen Tatsache behaupten Jander und Spandau[2]), wir hätten bei Benutzung des Chromatinions als Bezugsion, dessen Ionengewicht wir mit $M_B = 116$ einsetzten, ein falsches Ionengewicht benützt, da das Chromation außerordentlich stark hydratisiert sei. Wenn Jander und Spandau recht hätten, so würden die unter Bezugnahme auf Chromation gefundenen richtigen Ionengewichte falsch sein!

Nun erbringt aber G. Jander[3]) mit seinen Mitarbeitern D. Mojert und Th. Aden selbst den Beweis dafür, daß man bei Anwendung von Chromat als Bezugsion richtige Ionengewichte erhält. Jander stellte nämlich fest, daß man mit Hilfe der freien Diffusion innerhalb der Fehlergrenzen der Methode dasselbe Ionengewicht für das Hexawolframation — also für ein sehr schweres Ion — erhält, ob man auf das ebenfalls sehr schwere Pentatantalation oder das sehr leichte Chromation sich bezieht. Unter Bezugnahme auf das Pentatantalation, dessen Ionengewicht nach Jander 1164 und dessen spezieller Diffusionskoeffizient 0·24 ist, findet Jander für das Hexawolframation (spezieller Diffusionskoeffizient 0·22) ein Ionengewicht von 1390,

---

[1]) H. Brintzinger und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **228** (1936) 77; **225** (1935) 221. [2]) G. Jander und H. Spandau loc. cit., S. 358. [3]) G. Jander, D. Mojert und Th. Aden, Z. anorg. allg. Chem. **180** (1929) 140.

unter Bezugnahme auf Chromation (Ionengewicht 116, spezieller Diffusionskoeffizient 0·78) findet JANDER 1460.

Die Angaben von G. JANDER, D. MOJERT und TH. ADEN widersprechen demnach den Angaben von G. JANDER und H. SPANDAU!

4. Vergleich der Diffusionskonstanten mit den Dialysenkoeffizienten im Falle der Isopolysäuren. G. JANDER und H. SPANDAU[1]) bemerken, daß von einer Übereinstimmung der Ergebnisse der Diffusions- und der Dialysenmethode im Falle der Isopolysäuren keineswegs die Rede sein könne, daß die gefundenen Unterschiede vielmehr so wesentlich seien, daß sie die Anwendbarkeit der Dialysenmethode überhaupt in Frage stellten[2]).

Ich habe diese Behauptung an Hand der Veröffentlichungen von JANDER und von mir nachgeprüft und dabei feststellen müssen, daß sie überhaupt nicht richtig ist! Dies geht am besten aus folgenden Gegenüberstellungen hervor:

Tabelle 1. Vanadationen.

Ionengewicht, berechnet aus der angeführten Formel		JANDER[3])		BRINTZINGER[4])	
		$D_{10} \cdot z$	Ionengewicht bezogen auf $[V_5O_{16}]^{2-}$	λ	Ionengewicht bezogen auf $[CrO_4]^{2-}$
Monovanadat $[VO_4(H_2O)_6]^{3-}$	223	0·48	219	0·300	228
Divanadat $[V_2O_7(H_2O)_6]^{4-}$	322	0·39	332	0·253	320
Tetravanadat $[V_4O_{13}]^{6-}$	412	0·34	437	0·222	416

Aus der Tabelle 1 geht hervor, daß die Dialysenmethode bei Anwendung der Cellophanmembran, Qual. 300, zu denselben Ionengewichten für die Polyvanadationen führt wie die Diffusionsmethode. Dabei war für die Dialysenmethode ein ganz anderes Bezugsion, nämlich CrO_4-Ion, gewählt worden als für die Methode der freien Diffusion.

Unter sich überaus stark abweichend sind aber die Messungen JANDERS und Mitarbeiter über die Wolframationen aus den Jahren 1929 und 1932, die keineswegs, wie JANDER und SPANDAU angeben, zu unter sich übereinstimmenden Ergebnissen führten.

[1]) G. JANDER und H. SPANDAU, loc. cit., S. 335. [2]) Am 6. IX. 1935 schrieb mir Herr JANDER allerdings, daß die Übereinstimmung der Resultate der Dialysenmethode (BRINTZINGER und Mitarbeiter) mit denen der Diffusionsmethode (JANDER und Mitarbeiter) gerade hinsichtlich der Isopolysäuren „recht beachtlich und sehr erfreulich" sei. [3]) G. JANDER und K. F. JAHR, Z. anorg. allg. Chem. **212** (1933) 9. [4]) H. BRINTZINGER und J. WALLACH, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935) 106.

Tabelle 2. Wolframate.

Bestimmung der Ionengewichte aus den Diffusionskoeffizienten[1]).

	D_{10}	$(D_x/D_1)^2$	Ionengewicht bezogen auf $[Ta_6O_{19}]^{7-} = 1164$
Monowolframat $[WO_4]^{2-}$. . .	0·54		
Hexawolframat $[HW_6O_{21}]^{5-}$.	0·22	1 : 6·02	1390 (berechnet: 1440)

Bestimmung der Ionengewichte aus den Diffusionskoeffizienten[2]).

	D_{10}	$(D_x/D_1)^2$	
Monowolframat $[WO_4]^{2-}$. . .	0·515 und 0·53		Ionengewicht ist nicht angegeben
Hexawolframat $[W_6O_{21}]^{6-}$ . .	0·234 0·253 0·24	aus den Mittelwerten: 1 : 4·7	

Bestimmung der Ionengewichte aus den Dialysenkoeffizienten[3]).

	λ	$(\lambda_x/\lambda_1)^2$	Ionengewicht von Hexawolframat bezogen auf $WO_4^{2-} = 248$
Monowolframat $[WO_4]^{2-}$ . .	0·313		
Hexawolframat $[W_6O_{21}]^{6-}$ . .	0·131	1 : 5·7	1416 (berechnet: 1440)

Bestimmung der Ionengewichte aus den Dialysenkoeffizienten[4]).

	λ	$(\lambda_x/\lambda_1)^2$	Ionengewicht von Hexawolframat bezogen auf $WO_4^{2-} = 248$
Monowolframat $[WO_4]^{2-}$. . .	0·2795		
Hexawolframat $[W_6O_{21}]^{6-}$ . .	0·1162	1 : 5·8	1435 (berechnet: 1440)
Dodekawolframat $[W_{12}O_{38}]^{4-}$	0·0845	1 : 11·0	2713 (berechnet: 2816)

Noch aufschlußreicher als von Tabelle 1 sind aber die Angaben von Tabelle 2! Während mit Hilfe des Dialysenkoeffizienten bei den im Jahre 1931 und bei den im Jahre 1935 veröffentlichten Messungen das Verhältnis der Quadrate der Dialysenkoeffizienten und damit das Verhältnis des Ionengewichtes des Hexawolframations zu dem des Monowolframations praktisch gleich, nämlich 1:5·7 (1931) und 1:5·8

[1]) G. Jander, D. Mojert und Th. Aden, Z. anorg. allg. Chem. **180** (1929) 140.
[2]) K. F. Jahr und H. Witzmann, Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932) 151.
[3]) H. Brintzinger und W. Brintzinger, Z. anorg. allg. Chem. **196** (1931) 57.
[4]) H. Brintzinger und Ch. Ratanarat, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935) 99.

(1935) gefunden wurde, fanden JANDER, MOJERT und ADEN (1929) als Verhältnis der Quadrate der Diffusionskoeffizienten 1:6·02 und die Mitarbeiter JANDERS, K. F. JAHR und H. WITZMANN (1932) das Verhältnis 1:4·7.

Die Ionengewichte von $[WO_4]^{2-}$ und $[W_6O_{21}]^{6-}$ stehen zueinander im Verhältnis 1:5·8. Mit diesem stimmen unsere Messungen der Dialysenkoeffizienten in beiden Fällen überein. Die Messungen von JANDER, MOJERT und ADEN mit der Diffusionsmethode liefern mit 1:6·02 zwar einen etwas höheren Wert, der jedoch praktisch gesehen als mit unseren beiden Werten übereinstimmend bezeichnet werden kann. Dagegen ergaben die Messungen von JAHR und WITZMANN den viel zu kleinen Wert 1:4·7.

Zwei Arbeiten mit der Dialysenmethode und eine Arbeit mit der Diffusionsmethode führen also praktisch übereinstimmend zu dem Wert 1:5·8, während eine zweite Arbeit mit der Diffusionsmethode zu dem abweichenden Wert 1:4·7 führt. Diese Tatsache steht also ganz im Gegensatz zu den Angaben von JANDER und SPANDAU, daß das Verhältnis der Quadrate der Diffusionskonstanten der Wolframationen 1929 und 1932 übereinstimmend zu 1:4·9 gefunden worden sei. Dieses Verhältnis ergibt sich aus keiner der beiden JANDERschen Arbeiten.

Die Unterschiede der Ergebnisse der beiden angeführten Arbeiten JANDERS über die Wolframationen sind so wesentlich, daß sie die Brauchbarkeit der Diffusionsmethode für exakte Messungen überhaupt in Frage zu stellen vermögen, denn vermutlich rühren sie von den beträchtlichen Schwierigkeiten beim Arbeiten mit der Diffusionsmethode her.

Auf die mit einer so offensichtlich mangelhaften Methode erhaltenen und dazu völlig unrichtig wiedergegebenen Resultate der eigenen Messungen JANDERS und seiner Mitarbeiter basieren nun JANDER und SPANDAU ihren Angriff gegen die von mir ausgearbeitete Dialysenmethode bzw. die von mir und meinen Mitarbeitern ausgeführten Messungen!

Was das von H. BRINTZINGER und CH. RATANARAT mit Hilfe der Dialysenmethode und auf Grund potentiometrischer Messungen gefundene Dodekawolframation anbetrifft, bestreiten G. JANDER und H. SPANDAU[1]) auf Grund der früheren JANDERschen Diffusions-

[1]) G. JANDER und H. SPANDAU, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 336, 337.

versuche, der konduktometrischen, potentiometrischen Titrationen sowie der Messungen der Lichtabsorption dessen Existenz. Sie stellen fest, daß die Ionen der Parawolframate sowie die Ionen der in stärker sauren Lösungen vorliegenden Metawolframate Hexawolframationen seien.

Nunmehr konnten aber G. JANDER und F. EXNER[1]) mit Hilfe der Dialysenmethode doch die Existenz der von uns zuerst festgestellten Dodekawolframationen bestätigen. Allerdings versäumten sie, in dieser Arbeit zu erwähnen, daß das Dodekawolframation schon früher durch uns gefunden wurde.

Auch die Angaben von JANDER und SPANDAU[2]) über das Trimolybdation entsprechen nicht ganz den Tatsachen. Aus diesen Angaben geht hervor, daß BRINTZINGER und Mitarbeiter mit Hilfe der Dialysenmethode ein Trimolybdation bei bestimmter Wasserstoffionenkonzentration gefunden hätten, während im Gegensatz hierzu JANDER und Mitarbeiter auf Grund der Diffusionsmethode dieses Ion nicht festgestellt hätten. In Wirklichkeit stellten G. JANDER, K. F. JAHR und W. HEUKESHOVEN[3]) durch die Messung des Diffusionskoeffizienten als erste die Existenz des Trimolybdations fest. In unserer ersten Arbeit über Isopolysäuren bestätigten wir das Vorhandensein des von JANDER gefundenen Trimolybdats, fanden aber nur Ionengewichte, die vom theoretischen Wert stark abweichend waren. Diese beträchtlichen Abweichungen veranlaßten uns im Jahre 1931/32 zu neuen, sehr sorgfältigen Untersuchungen der Polymolybdate, wobei wir sowohl von der alkalischen als auch von der sauren Seite her vorgehend die Wasserstoffionenkonzentration der Molybdatlösungen variierten, um auf diese Weise die Existenz der verschiedenen Molybdationen sicherzustellen. Hierbei ergab sich, daß ein Trimolybdation mit Hilfe der Dialysenmethode nicht festgestellt werden kann, da in den Lösungen des entsprechenden p_H-Bereiches Molybdationen verschiedenen Aggregationsgrades zugleich nebeneinander vorhanden sind[4]).

Von dieser Tatsache gab ich Herrn JANDER durch einen Brief vom 6. V. 1932 Kenntnis und forderte ihn zu einer Aussprache zum Zweck einer gemeinsamen Klärung des Falles auf, worauf Herr

[1]) G. JANDER u. F. EXNER, Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 165. [2]) G. JANDER und H. SPANDAU, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 337 u. 338. [3]) G. JANDER, K. F. JAHR und W. HEUKESHOVEN, Z. anorg. allg. Chem. **194** (1930) 383. [4]) H. BRINTZINGER und CH. RATANARAT, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935) 97.

JANDER seinen Mitarbeiter WITZMANN zu einer Besprechung zu mir sandte.

G. JANDER und K. F. JAHR[1]) berichteten nun im Jahre 1934 erneut über die Polymolybdate. In dieser Veröffentlichung wird allerdings nichts davon erwähnt, daß sie früher ein Trimolybdation gefunden hatten, es wird lediglich festgestellt, daß auf Grund der Diffusionsmessungen Mono-, Hexa- und Dodekamolybdationen innerhalb bestimmter p_H-Bereiche existieren. Daß JANDER zuerst durch mich darauf aufmerksam gemacht wurde, daß das Trimolybdation auf diese Weise nicht nachgewiesen werden kann, wird allerdings verschwiegen. In Fortsetzung unserer Untersuchungen führten wir auch potentiometrische Titrationen von Natriummolybdatlösungen mit Schwefelsäure aus und fanden dabei, daß in dem fraglichen p_H-Bereich zwischen dem Existenzgebiet des Monomolybdations und dem des Hexamolybdations noch ein anderes aggregiertes Molybdation, wahrscheinlich ein Trimolybdation, vorhanden sein muß, das aber durch die Dialysenmethode nicht sichergestellt werden konnte, da neben ihm anscheinend Mono- bzw. Hexamolybdationen koexistent sind[2]).

5. Die Unabhängigkeit des Dialysenkoeffizienten von der Wasserstoffionenkonzentration. JANDER und SPANDAU[3]) bemerken, daß den Versuchen von BRINTZINGER, RATANARAT und ECKARDT[4]) über die Unabhängigkeit der Ionengewichtsbestimmung von der Wasserstoffionenkonzentration der zu dialysierenden Lösung keine Beweiskraft dafür zukäme, daß der Dialysenkoeffizient eines Stoffes bei verschiedener Wasserstoffionenkonzentration der Lösung konstant bleibe. Beim Lesen der angeführten Arbeit[4]) kann man sich leicht überzeugen, daß wir dies auf Grund der damaligen Messungen auch gar nicht beweisen wollten. Das Ziel unserer Untersuchungen war, festzustellen, ob eine Beeinflussung der Meßgenauigkeit eventuell dadurch möglich sein könnte, daß die für die Messungen verwendeten Membranen in saurer oder in alkalischer Lösung die Diffusion von Kationen anders beeinflussen würden als die von Anionen. Es war denkbar, daß die Membranen sich in saurer Lösung z. B. positiv und in alkalischer Lösung negativ aufladen könnten,

[1]) G. JANDER und K. F. JAHR, Kolloid-Beih. 41 (1934) 27. [2]) H. BRINTZINGER und CH. RATANARAT, Z. anorg. allg. Chem. 224 (1935) 97. [3]) G. JANDER und H. SPANDAU, Z. physik. Chem. (A) 185 (1939) 353. [4]) H. BRINTZINGER, CH. RATANARAT und W. ECKARDT, Z. anorg. allg. Chem. 228 (1936) 77.

wodurch eine verschiedenartige Diffusionsbehinderung von Kationen und Anionen möglich wäre. Dies würde von Bedeutung sein für den Fall, daß man das Ionengewicht eines Kations unter Verwendung eines Anions als Bezugsion ermitteln wollte. Es wurden daher bei den verschiedensten Wasserstoffionenkonzentrationen die Ionengewichte von Kationen unter Bezugnahme auf Anionen und umgekehrt bestimmt. Dabei ergab sich, daß bei Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen bei der Bestimmung von Bezugsion und zu ermittelndem Ion, unabhängig davon, ob man sich eines gleichnamig oder entgegengesetzt geladenen Bezugsions bediente, stets die richtigen Ionengewichte gefunden wurden, daß also eine selektive Beeinflussung der Diffusion von Kation oder Anion durch die Membran, auch im sauren und alkalischen Gebiet nicht eintritt.

Die Bemerkung von JANDER und SPANDAU war also in dieser Art völlig unangebracht.

6. **Über die Abhängigkeit des Dialysenkoeffizienten von der Konzentration des Fremdelektrolyten.** Da es sich bei der Dialysenmethode um eine Bezugsmethode handelt, ist es stets richtig, die Bestimmung der Dialysenkoeffizienten des unbekannten Stoffes und des Bezugsstoffes unter genau gleichen Bedingungen, also auch bei genau der gleichen Fremdelektrolytkonzentration durchzuführen. Aus diesem Grunde ist es für die Methode an und für sich ohne wesentliche Bedeutung, in welchem gesetzmäßigen Zusammenhang die Größe des Dialysenkoeffizienten eines Ions mit der Konzentration des in der Lösung noch vorhandenen Fremdelektrolyten steht; entscheidend ist nur, daß das Verhältnis des Quadrates des Dialysenkoeffizienten des Bezugsions zum Quadrat des Dialysenkoeffizienten des zu bestimmenden Ions innerhalb der gebräuchlichen Fremdelektrolytkonzentrationen konstant bleibt.

Nun wurde von H. BRINTZINGER und W. ECKARDT[1]) bei der Untersuchung des Systems $Na_2S_2O_3/Ag_2S_2O_3$ im gelösten Zustand festgestellt, daß, ganz wie angenommen wurde, das Verhältnis des Quadrates der Dialysenkoeffizienten zweier Ionen bei verschiedener Fremdelektrolytkonzentration konstant bleibt, sofern nur die beiden Ionen jeweils bei gleicher Fremdelektrolytkonzentration untersucht werden. Dies ist für die Dialysenmethode von großer Bedeutung, denn es ergibt sich hieraus, daß man hinsichtlich der Konzentration

[1]) H. BRINTZINGER und W. ECKARDT, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937) 327.

des Fremdelektrolyten nicht an enge Grenzen gebunden ist, um richtige Ionengewichte zu erhalten.

Ferner wurde bei dieser Untersuchung gefunden, daß mit zunehmender Fremdelektrolytkonzentration die Größe der jeweils erhaltenen Dialysenkoeffizienten abnimmt. Die nähere Prüfung ergab einen einfachen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen der Fremdelektrolytkonzentration und dem Logarithmus der Dialysenkoeffizienten. Natürlicherweise wurden hierbei extrem niedrige Konzentrationen, wie sie für die Dialysenmethode praktisch nicht in Frage kommen, nicht untersucht, sondern Lösungen mit Konzentrationen zwischen 0·05 und 2·533 Molen $Na_2S_2O_3$ in je 1000 g Lösung[1]).

Nun haben JANDER und SPANDAU[2]) über diese Frage ebenfalls Untersuchungen ausgeführt und dabei festgestellt, daß eine lineare Abhängigkeit des Logarithmus des Dialysenkoeffizienten von der Fremdelektrolytkonzentration nicht bestätigt werden könne. JANDER und SPANDAU bestimmten den Dialysenkoeffizienten von Chlorion in Gegenwart von $^1/_{100}$, $^1/_{10}$, 1, 5 und 8 norm. Natriumnitratlösung, hiervon sind 1, 5 und 8 norm. Natriumnitratlösungen Fremdelektrolytkonzentrationen, die für die Dialysenmethode praktisch in Frage kommen können, während $^1/_{100}$ und auch noch $^1/_{10}$ norm. Lösungen auf Grund unserer Erfahrungen zu niedrige Konzentrationen an Fremdelektrolyt sind. Von den Messungen JANDERS und SPANDAUS können demnach nur die in 1, 5 und 8 norm. Natriumnitratlösung[3]) durchgeführten Untersuchungen zum Vergleich mit unseren Messungen herangezogen werden. Diese drei Messungen ergeben nun auch in der Tat angenähert eine lineare Abhängigkeit des Logarithmus des Dialysenkoeffizienten von der Fremdelektrolytkonzentration. Um das von uns Ausgesagte nachzuprüfen, hätten also JANDER und SPANDAU eine größere Zahl von Messungen in dem für die Dialysenmethode praktisch in Frage kommenden Bereich der Fremdelektrolytkonzentration ausführen müssen, so wie wir dies gemacht haben.

Zusammenfassung.

Die von G. JANDER und H. SPANDAU[2]) gegen die von mir ausgearbeitete Dialysenmethode erhobenen Einwendungen sind unrichtig, sie werden zum Teil durch Angaben von G. JANDER selbst widerlegt.

[1]) Die 0·05 mol. $Na_2S_2O_3$-Lösung zeigt allerdings eine deutliche Abweichung von der linearen Funktion. [2]) G. JANDER und H. SPANDAU, loc. cit. [3]) Eventuell noch die in $^1/_{10}$ norm. Lösung ausgeführte Untersuchung.

1. Das von mir und meinen Mitarbeitern gelegentlich benützte Bezugsion CrO_4^{2-} führt im Gegensatz zu den nicht belegten Angaben JANDERS zu den richtigen Ionengewichten, wie schon aus der großen Zahl erfolgreicher Messungen hervorgeht. Außerdem wiesen G. JANDER, D. MOJERT und TH. ADEN [1]) nach, daß man mit Hilfe der Diffusionsmethode dasselbe Ionengewicht für das Hexawolframation erhält, unabhängig davon, ob man von dem schweren Bezugsion $[Ta_5O_{16}]^{7-}$ $=1164$ oder dem leichten $CrO_4^{2-}=116$ ausgeht. Die Angaben von G. JANDER, D. MOJERT und TH. ADEN widersprechen also den Angaben von G. JANDER und H. SPANDAU.

2. Die von mir und meinen Mitarbeitern für die Messungen mit der Dialysenmethode benützten Membranen Cuprophan und Cellophan bewähren sich vorzüglich. Die erhaltenen Ionengewichte stimmen, im Gegensatz zu den nicht belegten Angaben JANDERS, mit den richtigen Ionengewichten überein. Im Falle der Polyvanadationen, über welche vergleichbare Messungen mit der Dialysenmethode und der Diffusionsmethode vorliegen, wurden mit beiden Methoden dieselben Ionengewichte gefunden, wobei für die Dialysenmessungen als Membran Cellophan, Qual. 300, als Bezugsion CrO_4^{2-} benützt wurden, während für die Diffusionsmessung $[V_5O_{16}]^{7-}$ als Bezugsion herangezogen wurde.

3. Der von G. JANDER und H. SPANDAU gegen die von mir ausgearbeitete Dialysenmethode hauptsächlich erhobene Vorwurf gründet sich darauf, daß bei den vergleichbaren, von mir und meinen Mitarbeitern durchgeführten Dialysemessungen und den von JANDER und Mitarbeitern unternommenen Messungen des Diffusionskoeffizienten der Isopolysäuren keinerlei Übereinstimmung der Resultate vorhanden sei.

Was die Polyvanadate anbetrifft, so ist diese Angabe durch die oben wiedergegebene Tabelle 1 widerlegt, denn die Übereinstimmung der durch die Dialysenmethode und durch die Diffusionsmethode gefundenen Ionengewichte ist — unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen beider Methoden — sehr gut.

Hinsichtlich der Polywolframate erwiesen sich die Angaben von JANDER und SPANDAU als irreführend. Aus deren Tabelle 1 [2]) muß geschlossen werden, daß JANDER und Mitarbeiter in den beiden über

[1]) G. JANDER, D. MOJERT und TH. ADEN, loc. cit. [2]) JANDER und SPANDAU, loc. cit., S. 335.

die Polywolframate erschienenen Veröffentlichungen[1]) übereinstimmend das Verhältnis der Quadrate der Diffusionskoeffizienten des Hexawolframations und des Monowolframations $(D_x/D_1)^2$ wie 1:4·9 gefunden haben, womit die auf Grund der von uns ausgeführten Messungen der Dialysenkoeffizienten errechneten Verhältnisse der Quadrate der entsprechenden Dialysenkoeffizienten 1:5·7 (1931) und 1:5·8 (1935) allerdings nicht übereinstimmen. Hieraus folgern Jander und Spandau, daß die Dialysenmethode unrichtige Ergebnisse liefere, obwohl doch gerade der Wert 1:5·8 theoretisch richtig und der von Jander und Spandau angegebene Wert 1:4·9 zu niedrig ist.

Überraschenderweise zeigt aber die Nachprüfung der 1929 und 1932 von Jander und seinen Mitarbeitern veröffentlichten Arbeiten, daß der von Jander und Spandau auf Grund dieser Arbeiten angegebene Wert 1:4·9 aus den in diesen Arbeiten angeführten Daten gar nicht hervorgeht, sondern außerordentlich differierende Werte! Das aus der Arbeit des Jahres 1929 sich ergebende Verhältnis der Quadrate der Diffusionskoeffizienten ist 1:6·02, ist also zu hoch, während der aus der 1932 erschienenen Arbeit hierfür gefundene Wert 1:4·7 ist, er ist also zu niedrig!

Auf dieser Grundlage läßt sich aber kein Vorwurf gegen die Dialysenmethode erheben, sondern nur gegen die Genauigkeit der Diffusionsmethode![2])

Das durch mich angeschnittene und zugänglich gemachte Arbeitsgebiet der Erforschung der Stoffe im gelösten Zustand mit Hilfe der Dialysenmethode behalte ich mir auch weiterhin vor.

[1]) Z. anorg. allg. Chem. **180** (1929) 136; **208** (1932) 151. [2]) Über die geringe Genauigkeit der Diffusionsmethode siehe auch Z. anorg. allg. Chem. **196** (1931) 38.

Jena, Laboratorium für technische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Flüchtigkeit, Dampfdrucke und Diffusionskoeffizienten im System Novolak—Acetophenon.

Von

Ernst Jenckel und Josef Komor.

(Mit 10 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 6. 11. 40.)

Die Flüchtigkeit eines Weichmachers aus einem Kunstharze wurde am Beispiel der Lösungen des Weichmachers Acetophenon und des Kunstharzes Novolak untersucht.

Die Versuchssubstanz — alle Mischungsverhältnisse zwischen reinem Acetophenon und reinem Novolak — wurde in ein Kästchen gebracht, dessen Deckel ein kleines Loch von bekanntem Querschnitt hatte. Im Hochvakuum verdampfte Acetophenon langsam durch die Öffnung.

Der Gewichtsverlust pro Zeiteinheit sollte nach KNUDSEN proportional dem Dampfdruck sein; das trifft auch für die Mischungen von 100% bis 70% Acetophenon zu; denn die hohe Diffusionsgeschwindigkeit in der Lösung gestattet keine merkliche Verarmung der Oberfläche bei der langsamen Verdampfung. Die Flüchtigkeit ist durch die Höhe des Dampfdruckes bestimmt. Von 60% Acetophenon an abwärts werden die Verluste an Acetophenon mit der Zeit geringer als erwartet. Denn bei diesen zähen Lösungen mit langsamer Diffusion führt die Verdampfung zu einer Verarmung der Oberfläche an dem flüchtigen Acetophenon. Hier wird daher die Flüchtigkeit durch den Wert des Diffusionskoeffizienten, nicht durch den Dampfdruck bestimmt. Daher ist die verdampfte Menge auch unabhängig von der Größe der Deckelöffnung. Bei 60% Acetophenon bestimmen Dampfdruck und Diffusioskoeffizient nebeneinander die Flüchtigkeit.

Aus den Diffusionsgesetzen wird eine partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung hergeleitet, deren Lösung die zeitliche Abhängigkeit der Konzentration in der Oberfläche angibt. Schließlich wird eine Gleichung für den Materiestrom und durch Integration über die Zeit eine Gleichung für die abgedampfte Menge als Funktion von der Zeit erhalten.

Durch diese Formel und ihre Näherungen lassen sich alle Versuchsdaten gut wiedergeben. Die Dampfdrucke lassen sich über den Mischungen von 100% bis 60% an Acetophenon angeben; sie nehmen stärker ab als für ideale Lösungen. Die Auswertung der Kurven zwischen 10% und 60% Acetophenon gestattet den Diffusionskoeffizienten D zu berechnen. Es erweist sich D als stark abhängig von der Konzentration an Acetophenon. Der log D ändert sich mit der Konzentration in einem weiten Bereich geradlinig.

Einleitung.

Die Flüchtigkeit, worunter hier die Verdampfungsgeschwindigkeit verstanden sei, eines chemisch einheitlichen Stoffes wird nur durch den Dampfdruck bestimmt. Auch bei Lösungen aus verschiedenen Stoffen, bei denen die Zusammensetzung von Dampf und Flüssigkeitsphase eine verschiedene ist, hängt die Flüchtigkeit nur vom Partialdruck ab. Das gilt jedoch nur, solange die Diffusion innerhalb der Lösung so groß ist, daß der stärker verdampfende Stoff hinreichend schnell nachgeliefert wird und die oberflächlichen Schichten der Lösung nicht verarmen. Bei geringer Diffusion wird dagegen diese neben dem Dampfdruck die Flüchtigkeit beeinflussen oder sogar allein bestimmen. Entsprechende Betrachtungen gelten für die Mischkristalle.

Lösungen mit geringer Diffusion liegen in den unterkühlten Lösungen (oder Schmelzen aus mehreren Stoffen) vor. Solche Stoffe sind, neben den Silicatgläsern, besonders die Lösungen organischer Stoffe in organischen Lösungsmitteln. Technisch verwandt werden hauptsächlich die Natur- und Kunstharze und die hochmolekularen Polymeren und Polykondensate, die als feste Kunststoffe hochsiedende Weichmacher oder als Anstriche niedrigsiedende Lösungsmittel enthalten.

Zur genaueren Ermittlung der Flüchtigkeit in solchen Stoffen haben wir das System Novolak—Acetophenon ausgewählt und in allen Konzentrationen untersucht. Novolak ist ein mit Säure erhaltenes Kondensationsprodukt aus Phenol und Formaldehyd, das bei 30° noch einen festen Stoff darstellt. Je nach dem Mischungsverhältnis läßt sich hier die Diffusion in den weitesten Grenzen verändern. Im folgenden wird in Kapitel 1 über die experimentelle Anordnung und über Vorversuche, die insbesondere dem Einfluß der Schichtdicke und dem Nachweis der Diffusion galten, berichtet. Kapitel 2 enthält die Berechnung der verdampfenden Menge aus einem theoretischen Ansatz unter ausschließlicher Verwendung der Formel von Knudsen über das Ausströmen eines Dampfes durch eine enge Öffnung ins Hochvakuum und der Fickschen Gleichung über die Diffusion. Schließlich werden in Kapitel 3 die Meßwerte mitgeteilt und mit der Theorie verglichen, mit deren Hilfe sich die Dampfdrucke und die Diffusionskoeffizienten berechnen lassen. Die Dampfdrucke weichen, wie zu erwarten, in den konzentrierteren

Lösungen vom idealen Verhalten ab; die Diffusionskoeffizienten ändern sich mit der Konzentration in einem großen Bereich auf einer logarithmischen Geraden.

1. Experimentelles.

Den verwendeten Novolak stellten wir durch Kondensation von Phenol und Formaldehyd im Molverhältnis 4:3 her. Das syrupartige, wasserhaltige Reaktionsprodukt wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen, bis im Destillat mit Bromwasser kein Phenol mehr nachzuweisen war. Die von Phenol befreite Masse wurde nun im Ölbad 48 Stunden lang auf 150° C erhitzt. Das erhaltene Endprodukt war hart, glasig und spröde. Als Weichmacher wählten wir Acetophenon reinst von Kahlbaum. — Für die Kunststoff-Weichmachermischungen wurden entsprechende Gewichtsteile der Komponenten in Stufen von 10 zu 10% unter weitgehendem Feuchtigkeitsausschluß zusammengebracht und so lange, nötigenfalls mehrere Wochen, bei 40° C gehalten, bis die Mischungen gleichmäßig flossen.

An diesen Mischungen stellten wir in einer ähnlich der von Swan und Mack[1]) angegebenen Apparatur Messungen des Gewichtsverlustes in Abhängigkeit von der Zeit an. Die Methode selbst geht auf Arbeiten von Knudsen[2]) zurück, der sie zur dynamischen Bestimmung des Dampfdruckes ausgebildet hatte. Die Versuchssubstanz brachten wir in ein Metallgefäß von kreisförmigem Querschnitt von 4·84 cm² (Abb. 1), das durch einen aufschraubbaren Deckel verschlossen werden konnte. Der Deckel hatte eine große Öffnung, auf die eine Folie von 0·035 mm Dicke mit einem Loch von 0·3 mm Durchmesser gelötet war. Das Metallgefäß wurde von obenher in einen Glaszylinder gebracht, der sich durch einen aufgeschliffenen Deckel hochvakuumdicht abschließen ließ. Von dem Glaszylinder führte ein kurzes, weites Verbindungsrohr zu einer mit flüssiger Luft gekühlten Ausfrierfalle und weiter zu einer Quecksilberdiffusionspumpe. Die Güte des Vakuums in der Apparatur kontrollierten wir durch das Leuchten bei stiller elektrischer Entladung.

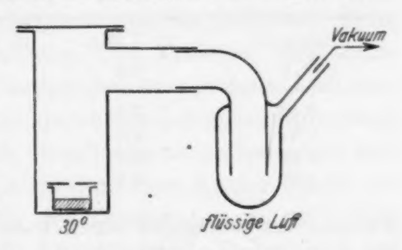


Abb. 1. Versuchsanordnung.

[1]) Swan und Mack, J. Amer. chem. Soc. **47** II (1925) 2112. [2]) Knudsen, Ann. Physik (4) **28** (1909) 999; **29** (1909) 179.

Während der Versuche trat immer nur schwache grüne Fluorescenz auf, die einem geringeren Druck als 10^{-3} mm Quecksilber entsprach. Schlug gelegentlich die Fluorescenz in Violett um, was einer Verschlechterung des Vakuums gleichkam, so verdampfte stets zu wenig. Solche Versuche blieben unberücksichtigt. Der Glaszylinder befand sich in einem Ölthermostaten, der für alle Messungen auf 30° C eingestellt war und eine Temperaturkonstanz von $\pm 0.02°$ hielt.

Vorversuche wiesen auf die folgenden Fehlerquellen hin:

α) Schichtdicke.

Zunächst zeigte sich eine Abhängigkeit der in einem größeren Zeitintervall abgedampften Menge von der Einwaage, und zwar stieg mit wachsender Einwaage die abgedampfte Menge zunächst stark an, um sich dann einem Grenzwert zu nähern, wie es die Tabelle 1 veranschaulicht. Diese Tatsache kann auch anders ausgedrückt werden.

Tabelle 1. Einfluß der Einwaage (Schichtdicke) auf die abdampfenden Mengen (50% Weichmachergehalt).

Einwaage in g	in 7 Min. mg	in 15 Min. mg	in 30 Min. mg	in 45 Min. mg
0·52	2·6	4·4	6·5	7·7
0·74	2·6	4·5	6·8	8·4
1·04	2·8	4·7	7·0	8·9
1·20	2·9	4·8	7·0	8·8

Da das Versuchsgefäß einen konstanten Querschnitt hatte, war eine Veränderung der Einwaage gleichbedeutend mit einer Veränderung der Schichtdicke der Substanz. Für den Fall, daß die nach gleichen Zeiten abgedampften Mengen unabhängig von der Einwaage waren, lag die Novolak-Weichmachermischung gleichsam in unendlicher Schichtdicke zur Messung vor. Der Grenzwert ließ sich für die Proben mit einem Weichmachergehalt bis zu 50% bei einer Schichtdicke von 2 mm sicher erreichen. Bei 60% Acetophenon konnten wir auch bei einer Schichtdicke von 1 cm den Grenzwert nicht mehr ganz erhalten. Diese Beobachtung ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die Oberfläche beim Verdampfen verarmt und durch Diffusion aus dem Inneren Lösungsmittel nachgeliefert wird. Bei zu geringer Schichtdicke greift die Verarmung bis auf den Boden des Gefäßes durch und bewirkt eine geringere Verdampfungsgeschwindigkeit. Je mehr Acetophenon die Mischung enthält, um so leichter geht die Diffusion vonstatten, und in um so größerer Tiefe verarmt die Substanz noch

merklich; darum nimmt die für den Grenzwert nötige Schichtdicke mit steigendem Acetophenongehalt stark zu.

Daß sich tatsächlich Diffusionsvorgänge bei der Verdampfung abspielen, läßt sich durch einen Versuch direkt nachweisen. Drei verschiedene Proben der Mischung von 50% Weichmacher brachten wir je 15 Minuten ins Vakuum und erhielten einen Gewichtsverlust von 4·0; 4·2 und 4·3 mg. Nun ließen wir die Proben bei Zimmertemperatur 0·5, 1·0 und 2·0 Stunden unter völligem Feuchtigkeitsausschluß stehen. Als wir danach abermals die abgedampften Mengen während 15 Minuten bestimmten, betrugen die Gewichtsverluste nur 1·6 bzw. 2·2 bzw. 3·0 mg. Bei der Verdampfung trat also innerhalb der Substanz eine Verarmung der oberen Schichten an Acetophenon auf, die durch Diffusion wieder ausgeglichen wurde und zu deren Ausgleich in diesem speziellen Falle bei Zimmertemperatur 2 Stunden noch nicht genügt haben.

β) Feuchtigkeit.

Weiterhin ziehen die Mischungen trotz der Vorsichtsmaßregeln im Laufe der Zeit bis zu 2% Feuchtigkeit aus der Luft an. Beim Einbringen der Substanzen ins Vakuum trat zunächst eine kurzzeitige Trübung auf, die durch das Entweichen von gelöster Luft verursacht wurde. Dann geriet die Probe durch das heftig verdampfende Wasser ins Sieden. Dabei wurde die Oberfläche aufgerissen und zerklüftet. Nach einiger Zeit flossen die entstandenen Krater wieder zusammen, nötigenfalls nach Erhöhung der Temperatur auf 40°. Nun blieb auch im höchsten Vakuum die Oberfläche in Ruhe, und wir erhielten nach dieser Entfernung von Luft und Wasser reproduzierbare Ergebnisse.

Nachdem wir durch die Vorversuche über die Fehlerquellen und über die bei der Verdampfung wesentlichen Faktoren Klarheit erhalten hatten, wurden die endgültigen Messungen folgendermaßen durchgeführt. Wir unterschieden zwei Gruppen unserer Kunststoff-Weichmachermischungen: Die zähflüssigen bis zu einem Acetophenongehalt von 40% und die leichtbeweglichen von 50% Acetophenon an aufwärts. Für beide Gruppen bestimmten wir die abgedampften Mengen als Funktionen der Zeit. Dies ließ sich für die Gruppe der weichmacherarmen Lösungen verhältnismäßig schnell erledigen. Es wurde eine bestimmte Menge, die unendlicher Schichtdicke entsprach, in das Metallgefäß eingewogen, dann diese Probe sorgfältig im Hochvakuum entgast und entwässert und schließlich

zum Ausgleich des Konzentrationsgefälles, das durch das Vakuum hätte entstanden sein können, eine genügende Zeit bei 40° C gehalten. Nun wurde der Gewichtsverlust für ein Zeitintervall von 0 bis t_1 bestimmt und sofort — die Unterbrechung des Versuches für die Wägung dauerte etwa 8 Minuten — eine Messung für das Zeitintervall von t_1 bis t_2 angeschlossen. In dieser Weise fuhren wir bis zu etwa fünf bis sechs Messungen fort. Damit waren auch die abgedampften Mengen für alle Zeiträume, von der Zeit Null an gerechnet, bekannt. Es hatte sich nämlich für die Mischungen mit 40% und weniger Acetophenon ergeben, daß während der kurzen Unterbrechung des Versuches zur Wägung die geringe Diffusion keinen merklichen Konzentrationsausgleich erzeugt. Wir konnten so mit einer Einwaage in einer kontinuierlichen Messung die gesamte Abhängigkeit der abgedampften Menge von der Zeit aufnehmen.

Umständlicher waren die Experimente mit den leichtbeweglichen Mischungen. Die Vorbereitung der Proben war die gleiche wie die bei der ersten Gruppe der Mischungen. Nur schuf hier die Zeit, die zur Wägung notwendig war, bereits eine erhebliche Verminderung des Konzentrationsgefälles, so daß wir schon nach dem ersten Abdampfen den Versuch abbrechen mußten. Mit einer neuen Einwaage der gleichen Mischung wurde dann ein zweites Zeitintervall gemessen. In den Fällen, wo wir durch den Verdampfungsvorgang eine Gesamtkonzentrationsänderung von weniger als 1% errechneten; haben wir die gleiche Einwaage nach Wiederherstellung der räumlich gleichen Dichte zu einem weiteren Versuch benutzt.

Um eine Vorstellung von der bei den geschilderten Versuchen erreichten Genauigkeit zu geben, enthält die folgende Tabelle 2 für die Mischung von 60% Acetophenon die in den verschiedenen Zeiten

Tabelle 2. Einzelmessungen und deren Mittelwerte der abgedampften Mengen aus einer Mischung mit 60% Acetophenon.

Zeit in Minuten	Einzelwerte in mg	Mittelwert in mg
7	4·6; 5·2; 4·7	4·8
15	7·7; 8·0; 7·6	7·8
30	12·3; 12·8; 12·9; 12·5	12·6
45	16·5; 17·1; 16·7	16·8
60	19·8; 19·9; 20·2	20·0
120	28·3; 28·7; 28·0	28·3

abgedampften Mengen. Aus den Einzelmessungen ist der Mittelwert gebildet und in die letzte Spalte eingetragen. Für das Erreichen dieser Genauigkeit ist ein sorgfältiges Entgasen und Entwässern der einzelnen Proben und ein genaues Einhalten aller Versuchsbedingungen sehr wesentlich gewesen.

2. Berechnung der abgedampften Menge nach verschiedenen Zeiten.

Die beschriebene experimentelle Anordnung sei in Abb. 2 schematisch wiedergegeben und dabei zugleich der Konzentrationsverlauf zu verschiedenen Zeiten angedeutet.

Die zähe Lösung fülle ein Rohr in unendlicher Schichtdicke (Abb. 2). Von ihrer Oberfläche O mit dem Querschnitt F verdampft das Lösungsmittel und bewirkt in dem Raum zwischen O und D einen merklichen Dampfdruck. Das Gelöste sei praktisch unverdampfbar. Durch eine Öffnung in dem Deckel mit dem Querschnitt q strömt der Dampf ins Hochvakuum aus.

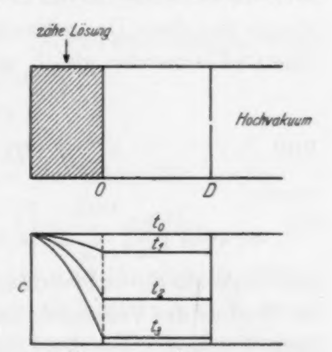


Abb. 2. Konzentration in der zähen Lösung und im Dampfraum (schematisch).

Die Verdampfung führt zu einer Verarmung der Oberfläche an flüchtigem Lösungsmittel. Es bildet sich ein Konzentrationsgefälle, längs dessen durch Diffusion aus dem Inneren Lösungsmittel an die Oberfläche gebracht wird. In dem von Dampf erfüllten Raum zwischen O und D sei die Konzentration c örtlich konstant. Der Abstand von der Oberfläche sei x, die Oberfläche selbst $x=0$. Man wird dann bei verschiedenen Zeiten die in Abb. 2 ausgedrückte Konzentrationsverteilung erhalten. Es wird unterstellt, daß sich an der Oberfläche über der Lösung die zugehörige Dampfkonzentration praktisch momentan einstellt, daß also im Dampfraum die Konzentration herrscht, die der Konzentration in der Oberfläche der Lösung entspricht. Für die quantitative Berechnung betrachtet man den Materiestrom zur Zeit t $j_{(t)}=dm/dt$, wobei m die aus der Lösung ins Hochvakuum wandernde Menge und t die Zeit bedeuten. Der Materiestrom in der Oberfläche der zähen Lösung beträgt nach dem ersten FICKschen Gesetz:

$$j_I = D \cdot F \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0}, \tag{1}$$

wobei der Diffusionskoeffizient mit D bezeichnet ist. Der Materiestrom aus dem Dampfraum ins Hochvakuum beträgt nach KNUDSEN[1]):

$$j_{\mathrm{II}} = p q \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi R T}}. \tag{2}$$

In dieser Gleichung bedeuten q den Querschnitt der Öffnung im Deckel des Versuchsgefäßes, p den Dampfdruck des Lösungsmittels, M sein Molekulargewicht, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Der Dampfdruck steht mit der Konzentration c der Lösung allgemein in der Beziehung: $p = f(c) \cdot c$. j_{II} wird schließlich:

$$j_{\mathrm{II}} = q \cdot f(c) \sqrt{\frac{M}{2\pi R T}} \cdot c_{x=0} = A \cdot c_{x=0}. \tag{3}$$

Der Materiestrom in der Oberfläche der zähen Lösung und der Materiestrom aus dem Dampfraum ins Hochvakuum werden im stationären Zustand einander gleich sein, so daß

$$j_{\mathrm{I}} = j_{\mathrm{II}} \equiv j_{(t)}$$

und

$$D \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{A}{F} c_{x=0} \tag{4}$$

wird.

Sowohl $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0}$ als auch $c_{x=0}$ sind Funktionen der Zeit. Ferner gilt folgende Grenzbedingung. Im Inneren unserer zähen Lösung soll zu Beginn der Versuche, also für $t=0$, $c=c_0$ sein; c_0 bedeutet die Anfangskonzentration der Lösung. Mit dieser Bedingung ist die Lösung der partiellen Differentialgleichung (4):

$$c_{(t)\, x=0} = c_0 \cdot e^{A^2 t / F^2 D} \left(1 - \psi\left(\frac{A\sqrt{t}}{F\sqrt{D}}\right)\right), \tag{5}$$

wobei $\psi(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^y e^{-y^2} dy$ das GAUSSsche Fehlerintegral bedeutet[2]).

Die Gleichung (5) gibt die zeitliche Abhängigkeit der Konzentration in der Grenzschicht wieder. Aus den Gleichungen (3) und (5) wird schließlich die zeitliche Veränderung des Materiestromes erhalten:

$$j_{(t)} = A \cdot c_0 \cdot e^{A^2 t / F^2 D} \left(1 - \psi\left(\frac{A\sqrt{t}}{F\sqrt{D}}\right)\right) = A \cdot c_0 \cdot \Phi(y). \tag{6}$$

---

[1]) KNUDSEN, loc. cit. [2]) Diese Lösung findet man für ein analoges Problem der Wärmeleitung bei RIEMANN-WEBERS (FRANK-MISES), Differentialgleichungen der Physik 2 (1927) 234. Wir danken ferner Herrn Dr. G. MOLIÈRE für seine Mithilfe bei diesen Berechnungen.

In unseren Versuchen messen wir aber nicht den Materiestrom, sondern die in einem endlichen Zeitintervall von $t=0$ bis $t=t$ weggedampfte Menge m, also:

$$m = \int_0^t j_{(t)} dt = A c_0 \int_0^t e^{A^2 t / F^2 D} \left(1 - \psi\left(\frac{A\sqrt{t}}{F\sqrt{D}}\right)\right) dt. \tag{7}$$

Mit der Substitution $\frac{A\sqrt{t}}{F\sqrt{D}} = y$ verändert sich die vorstehende Gleichung zu:

$$m = \frac{F^2 D}{A} c_0 \int_0^y 2 y e^{y^2} (1 - \psi(y)) dy. \tag{7a}$$

$$= \frac{F^2 D}{A} c_0 \left[\int_0^y 2y \cdot e^{y^2} dy - \int_0^y 2y \cdot e^{y^2} \psi(y) dy\right] = \frac{F^2 D}{A} c_0 [J_1 - J_2].$$

Das erste Integral hat den Wert $J_1 = [e^{y^2}]_0^y$. Das zweite Integral wird durch partielle Integration gelöst und ergibt:

$$J_2 = [e^{y^2} \psi(y)]_0^y - \left[\frac{2y}{\sqrt{\pi}}\right]_0^y.$$

Schließlich findet man für den Gesamtwert des Integrals:

$$m = \frac{DF^2}{A} c_0 \left[e^{y^2}(1 - \psi(y)) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} y - 1\right] = \frac{DF^2}{A} c_0 \cdot f(y). \tag{8}$$

Zur Kennzeichnung der Gleichungen (8) und (6) sind in Abb. 3 (S. 344) die Kurven $f(y)$ und $\Phi(y)$, von denen die letztere dem Materiestrom proportional ist, eingetragen. Die benötigten Werte des Fehlerintegrals $\psi(y)$ sind für kleine y (bis $y = 1{\cdot}0$) dem Tabellenwerk von Jahnke und Emde[1]) und für große y (bis $y = 6$) der Tabelle von E. Czuber[2]) und der 24stelligen Tafel von Burgess[3]) entnommen. Die Werte der beiden Funktionen sind in Tabelle 3 zahlenmäßig wiedergegeben.

Außerdem sei auf folgende Annäherung des Fehlerintegrals hingewiesen:

$$\psi(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-y^2} dy = 1 - \frac{e^{-y^2}}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{y} - \frac{1}{2y^3} + \frac{3}{4y^5} - + \cdots\right).$$

Das allgemeine Glied in der Klammer heißt:

$$\frac{1}{n!} \cdot \frac{2 \cdot (2n)!}{(2y)^{2n+1}} \cdot (-1)^n = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^n \cdot y^{2n+1}} \cdot (-1)^n.$$
$$n = 0, 1, 2, \cdots$$

---

[1]) E. Jahnke und F. Emde, Funktionstafeln **31** (1909). [2]) E. Czuber, Wahrscheinlichkeitsrechnung **1** (1914) 437. [3]) Burgess, Trans. Roy. Soc. Edinburgh **9** (1898) 257.

Diese divergente (für den Praktiker semikonvergente) Reihe $n = 0, 1, 2 \ldots$ nähert bei richtiger Wahl der Gliederzahl das Fehlerintegral gut an. So ergibt sich für $y = 3$ unter Berücksichtigung von fünf Gliedern der Reihe ein Wert von 0·999 977 90, während die Tabelle den Wert: 0·999 977 9 enthält.

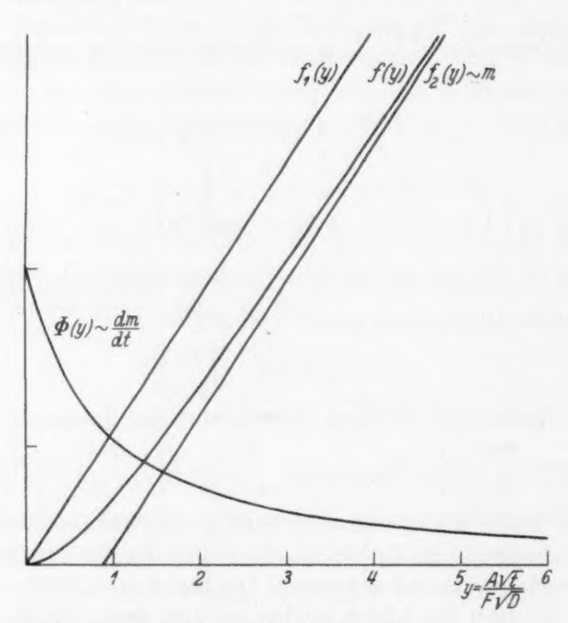


Abb. 3. Materiestrom ($\Phi(y)$) und Gewichtsverlust.

Tabelle 3.

y	$\Phi(y)$	$f(y)$	y	$\Phi(y)$	$f(y)$
0·01	0·9888	0·0000938	1·5	0·3216	1·0142
0·1	0·8965	0·009238	2·0	0·2554	1·5122
0·2	0·8090	0·03470	2·5	0·2108	2·0318
0·3	0·7346	0·07312	3·0	0·1790	2·5642
0·4	0·6708	0·1221	3·5	0·1553	3·1046
0·5	0·6157	0·1799	4·0	0·1370	3·6505
0·8	0·4891	0·3918	4·5	0·1225	4·2202
1·0	0·4276	0·5560	5·0	0·1107	4·7526
			5·5	0·09605	5·3021
			6·0	0·09276	5·8630

Aus der unhandlichen Gleichung (8) lassen sich für große und kleine Werte des Arguments Näherungsformeln von wesentlich einfacherem Bau herleiten.

α) Große Werte von y.

Die Methoden der Differentialrechnung über das Rechnen mit unbestimmten Formen liefern:

$$\lim_{y \to \infty} \Phi(y) = \lim_{y \to \infty} e^{y^2}(1 - \psi(y)) = 0,$$

dazu zeigt die Spalte 2 der Tabelle 2, daß die Funktion $\Phi(y)$ sehr schnell auf kleine Werte absinkt. Schon bei $y = 6$ ist sie auf 9% ihres Anfangswertes gefallen.

Mit wachsendem y wird $e^{y^2}(1 - \psi(y))$ schneller Null als $1 \ll \frac{2}{\sqrt{\pi}} y$, so daß man zunächst zu folgender Gleichung kommt:

$$m = \frac{DF^2}{A} c_0 \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} y - 1\right] = \frac{DF^2}{A} c_0 \cdot f_1(y). \tag{8a}$$

Schließlich resultiert in Gebieten $1 \ll \frac{2}{\sqrt{\pi}} y$ eine Gerade durch den Nullpunkt:

$$m = \frac{DF^2}{A} c_0 \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} y = \frac{DF^2}{A} c_0 \cdot f_2(y). \tag{8b}$$

Die beiden Geraden sind ebenfalls in die Abb. 3 eingezeichnet.

β) Kleine Werte von y.

Hierfür zieht man zweckmäßig Gleichung (6) heran. Da für kleine Argumente $\psi(y)$ gegen Null strebt, wird der Materiestrom konstant, und zwar:

$$j_{(t)} = \frac{dm}{dt} = A \cdot c_0.$$

Durch Integration und nach Eliminieren von A nach Gleichung (3) erhält man:

$$m = \int_0^t j\,dt = A c_0 t = q \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot p \cdot t. \tag{8c}$$

Das aber ist die KNUDSENsche Gleichung.

Während die strenge Gleichung (8) den Diffusionskoeffizienten D und die mit dem Dampfdruck eng zusammenhängende Größe A nebeneinander enthält, werden die Näherungsformeln entweder durch D oder durch A bestimmt. Was große y-Werte anlangt, so enthält Gleichung (8b) nur D, Gleichung (8a) daneben auch A, aber nur in dem für den Kurvenverlauf wenig maßgebenden Achsenabschnitt. Bei kleinen Werten y enthält dagegen Gleichung (8c) nur A. Im ersteren Fall ist also die Diffusion innerhalb der Lösung, im letzteren Fall der Dampfdruck über der Lösung der die Flüchtigkeit beherrschende Faktor.

Wir wollen noch untersuchen, welche Umstände y groß oder klein machen. Wir hatten gesetzt:

$$y = \frac{1}{F} \cdot \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{D}} \cdot A = \frac{q}{F} \cdot \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{D}} \cdot f(c) \sqrt{\frac{M}{2\pi R T}}.$$

Große Werte y werden also erhalten bei großem Verhältnis derDeckelöffnung q zur Oberfläche der Substanz F oder nach hinreichend langen Zeiten t oder bei großen Werten $f(c)$, d. h. im allgemeinen bei Lösungsmitteln mit hohem Dampfdruck oder bei kleinen Diffusionskoeffizienten D und umgekehrt kleine y. Der Wurzelausdruck gestattet im allgemeinen keine nennenswerte Variation.

Mit anderen Worten: Alle Versuchsbedingungen, die eine Verarmung der Oberfläche begünstigen, führen zu großen y und den durch die Diffusion bestimmten Näherungsformeln; umgekehrt diejenigen, die einer Verarmung entgegenwirken, zu kleinen y und der durch den Dampfdruck bestimmten Formel.

3. Vergleich der Berechnung mit den beobachteten Ergebnissen.

α) Die nach verschiedenen Zeiten abgedampften Mengen.

In die Abb. 4 und 5 sind die abgedampften Mengen der einzelnen Proben zu verschiedenen Zeiten eingetragen.

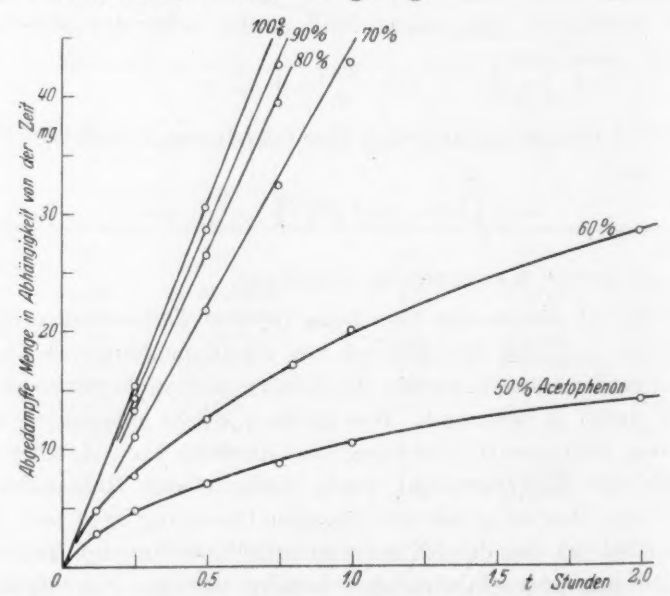


Abb. 4. Abgedampfte Menge in Abhängigkeit von der Zeit.

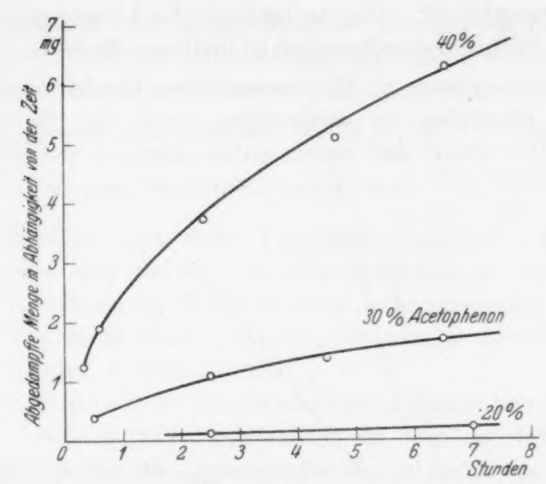


Abb. 5. Abgedampfte Menge in Abhängigkeit von der Zeit.

Die beobachteten Verluste liegen für reines Acetophenon und für die Mischungen mit hohen Gehalten an Weichmacher bis hinab zu 70% Acetophenon auf Geraden durch den Nullpunkt.

Von 60 Gew.-% abwärts erhalten wir jedoch deutlich gekrümmte Kurven; nach einiger Zeit sind die Verluste wesentlich geringer, als man aus den anfänglichen Werten erwarten würde. — Die in den Abb. 4 und 5 eingetragenen Punkte sind die Mittelwerte aus zwei bis drei unabhängigen Messungen.

Wir versuchen nun, den beobachteten Kurvenverlauf mit Hilfe der berechneten Kurve nach Gleichung (8) oder nach einer ihrer Näherungen (8a), (8b) oder (8c) wiederzugeben. Dazu sind in den Abb. 6 und 7 die Gewichtsverluste auch gegen die Wurzel aus der Zeit aufgetragen. Außerdem sind in der Tabelle 4 die Versuchsdaten für die 10%ige Lösung enthalten.

Tabelle 4. Meßergebnisse an den Proben mit 10% Weichmachergehalt.

Zeit in Tagen	$\sqrt{t}$ $sec^{1/2}$	abgedampfte Menge m in mg	$\frac{m}{\sqrt{t}}$
3	$5{\cdot}1 \cdot 10^2$	$1{\cdot}00 \pm 0{\cdot}05$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$
5	$6{\cdot}6 \cdot 10^2$	$1{\cdot}40$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$
6	$7{\cdot}2 \cdot 10^2$	$1{\cdot}40$	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$

100 bis 70% Acetophenon. Die Geraden der Abb. 4 entsprechen der Gleichung (8c). Aus der Neigung der Geraden kann man

leicht den Dampfdruck p über der betreffenden Lösung entnehmen. Die Angabe von Diffusionskoeffizienten ist in diesem Bereich nicht möglich.

60% Acetophenon. Die beobachteten Gewichtsverluste lassen sich durch Gleichung (8) wiedergeben, nach der die ausgezogene Kurve in Abb. 6 mit den weiter unten angegebenen Werten für p

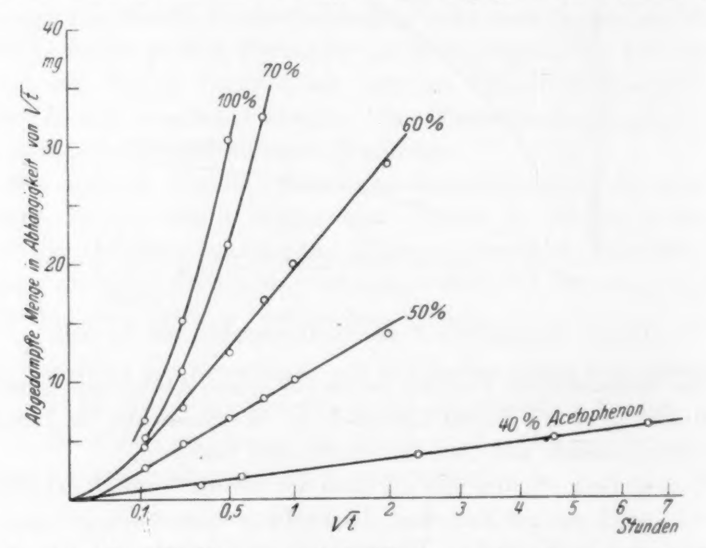


Abb. 6. Abgedampfte Menge in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Zeit.

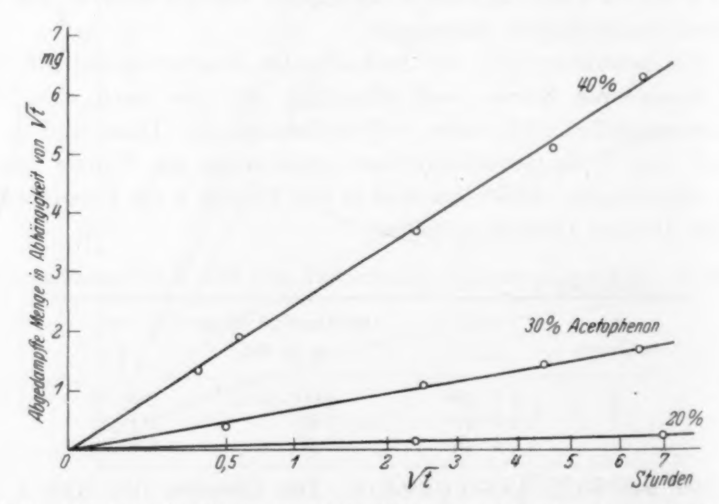


Abb. 7. Abgedampfte Menge in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Zeit.

und D berechnet ist. Die Angleichung der berechneten Kurve an die Meßpunkte und damit die zahlenmäßige Ermittlung von p und D läßt sich in folgender Weise durchführen. Gleichung (8) kann in der Form $m = m_0 g(\alpha\sqrt{t})$ geschrieben werden, wobei $m_0 = \frac{F^2 D}{A} c_0$ und $\alpha = \frac{A}{\sqrt{DF}}$ gesetzt sind. Für zwei Meßpunkte erhält man $\frac{m_1}{m_2} = \frac{g(\alpha\sqrt{t_1})}{g(\alpha\sqrt{t_2})}$. Durch Einsetzen eines passenden, durch Probieren erhaltenen α-Wertes kann erreicht werden, daß das aus der Tabelle 3 oder der Abb. 3 zu berechnende Verhältnis m_1/m_2 gleich dem experimentellen Verhältnis m_1/m_2 ist. Mit Hilfe dieses α-Wertes ist nun m berechenbar und somit auch D und A bzw. $f(c)$ und p.

50% Acetophenon. Die beobachteten Gewichtsverluste lassen sich durch Gleichung (8a) wiedergeben, wie man am einfachsten aus Abb. 6 ersieht, in der die abgedampfte Menge gegen die Wurzel aus der Zeit aufgetragen ist. Aus der Steigung der Geraden läßt sich D bestimmen, während p aus dem Abschnitt auf der m-Achse ermittelt werden kann, wenn auch nur recht ungenau.

40 bis 10% Acetophenon. Die Meßpunkte entsprechen der Gleichung (8b); aufgetragen gegen Wurzel aus der Zeit (Abb. 7) ergeben sich Geraden durch den Nullpunkt, aus deren Steigung sich D berechnen läßt. Der Dampfdruck ist nicht zu bestimmen.

Die beobachteten Werte stimmen also in ihrem zeitlichen Verlauf vorzüglich mit den berechneten überein; daraus darf man schließen, daß der theoretische Ansatz das Verhalten der zähen Lösungen richtig beschreibt, und daß die dabei verwandten, jede einzelne Lösung kennzeichnenden Werte p und D wirklich die ihnen zugeschriebene physikalische Bedeutung haben.

β) Einfluß der Größe der Deckelöffnung q.

In Abb. 8 (S. 350) sind die in 1 Stunde abgedampften Mengen für verschiedene Querschnitte q der Deckelöffnung wiedergegeben[1]). Bei den Mischungen von 20 bis 50% Acetophenon ist die verdampfte Menge unabhängig von q. Diese Lösungen gehorchen in der Tat den Näherungsformeln, die entweder die Größe A (in der der Wert q steckt) überhaupt nicht, wie (8b), oder nur in untergeordneter Form,

[1]) Diese Versuche wurden von Herrn Dr. Kirsch ausgeführt, ehe noch über den Einfluß eines Wassergehaltes und über die zeitliche Abnahme der Gewichtsverluste Genaueres bekannt war. Infolgedessen sind die Zahlenwerte der Abb. 8 höher als die später gefundenen und mit diesen nicht zu vergleichen.

wie (8a), enthalten. In der 60%igen Lösung dagegen, deren Verhalten nur mit der strengen Formel (8) wiederzugeben ist, beobachtet man entsprechend eine Zunahme der Verluste mit dem Lochquerschnitt q. Diese nähern sich bei großen q (große Werte y) einer Waagerechten, bei kleinen Werten q (kleine Werte y) aber der gestrichelten Geraden, die der KNUDSENschen Formel (8c) entspricht.

Also auch bei Variation der Lochgröße q stimmen die Beobachtungen gut mit der Theorie überein; insbesondere läßt auch hier die

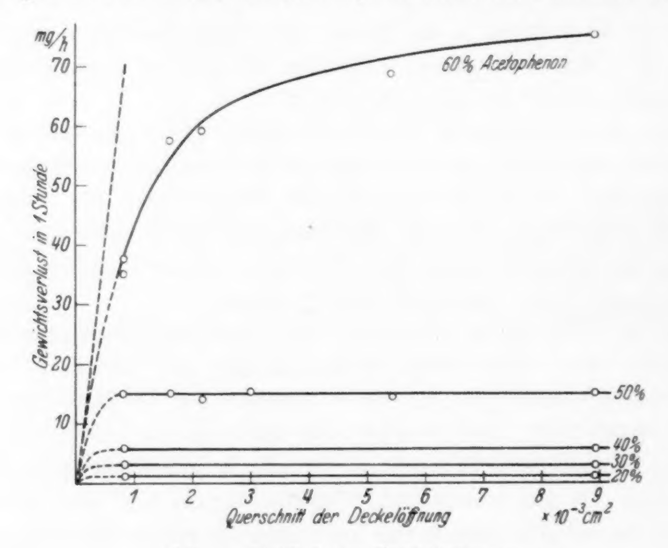


Abb. 8. Einfluß der Deckelöffnung.

60%ige Lösung erkennen, wie Diffusion und Dampfdruck gemeinsam die Flüchtigkeit bestimmen.

Führt man die Messung unter gänzlichem Fortlassen des Deckels durch, so macht man gleichsam q besonders groß. In der Tat war bei den Mischungen von 10 bis 40% der Gewichtsverlust mit und ohne Deckel nach gleichen Zeiten der gleiche. Mit einer 50%igen Lösung gelingt dieser Versuch nicht recht, da diese zum Blasenbilden neigt, wodurch die gesetzmäßige Verarmung der Oberfläche gestört wird. In dieser Weise läßt sich der Diffusionskoeffizient in hinreichend zähen Lösungen besonders einfach bestimmen. Wir sind Herrn Prof. Dr. B. BAULE für den Hinweis auf diese Versuchsausführung und ferner dafür dankbar, daß er auf mathematisch anderem Wege unter ausschließlicher Verwendung der FICKschen Gleichungen und mit der

Grenzbedingung $c_{x=0} = 0$ für alle Zeiten die abdampfenden Mengen berechnet hat, wobei jetzt als strenge Lösung wieder die Gleichung (8b) auftritt[1]).

γ) Zahlenwerte des Dampfdruckes und des Diffusionskoeffizienten.

Die Berechnung der Dampfdrucke ergab folgende Werte:

Gewichtsprozente Acetophenon	100	90	80	70	60
p in mm *Hg*	0·65	0·61	0·56	0·46	0·28

Das Molekulargewicht des Novolaks bestimmten wir aus der Gefrierpunktsdepression in Acetophenon zu 420. Mit diesem Wert haben wir die Dampfdruckerniedrigungen unter der Voraussetzung idealen Verhaltens errechnet. Die experimentell nach KNUDSEN gefundenen Dampfdrucke nehmen wesentlich stärker ab als idealen Lösungen entsprechen würde.

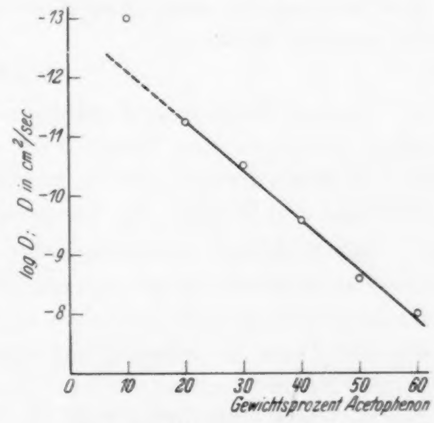


Abb. 9. Diffusionskoeffizienten.

Für die Diffusionskoeffizienten D_L in cm²/sec berechneten wir die in Abb. 9 wiedergegebenen Werte. Diese liegen zwischen 20 und 60 Gew.-% Acetophenon gut auf einer logarithmischen Geraden. Sie gehorchen also in diesem Bereich der Beziehung:

$$-\log D_L = 4{\cdot}5\,\frac{\%\ \text{Acet.}}{100} + 12{\cdot}9\,\frac{100 - \%\ \text{Acet.}}{100}\,.$$

Der Diffusionskoeffizient der 10%igen Lösung weicht jedoch von dieser Beziehung deutlich ab.

Die Diffusionskoeffizienten niedermolekularer organischer Stoffe mit organischen Lösungsmitteln schwanken zwischen 0·20 und 3·0 cm²/Tag[1]) entsprechend 0·23 und $3{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec. In diesem Bereich liegt auch der hier durch Extrapolation gefundene Wert von $3{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec für reines Acetophenon.

[1]) Die gleiche Lösung für diesen Fall finden wir nachträglich bei E. MANEGOLD und K. SOLF, Kolloid-Z. **82** (1938) 145. [1]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, 2. Erg.-Bd., S. 193; 3. Erg.-Bd., S. 231.

Der Diffusionskoeffizient des reinen glasigen Novolaks läßt sich dagegen offenbar nicht durch Extrapolation finden; er wird vielmehr wesentlich kleiner sein und schätzungsweise den Wert $D = 10^{-16}$ cm²/sec haben. Einen noch kleineren Wert würde man aus der Viscosität herleiten, die ja dem Diffusionskoeffizienten etwa umgekehrt proportional ist. Die Viscosität des Acetophenons beträgt bei 30° 0·016 abs. Einh.[1]), die des Novolaks dürfte bei etwa 10^{13} abs. Einh. liegen[2]). Die Viscosität ändert sich also über fast 15 Zehnerpotenzen; wenn der Diffusionskoeffizient sich mit dem gleichen Faktor ändert, so würde man für den reinen Novolak sogar ein D von 10^{-20} cm²/sec zu erwarten haben.

Schluß.

Wie im Vorstehenden gezeigt wurde, hängt die Flüchtigkeit aus zähen Lösungen vom Dampfdruck und vom Diffusionskoeffizienten ab, von denen der eine oder der andere Faktor je nach der untersuchten Substanz und je nach den Versuchsbedingungen vorherrschen kann.

Mit Hilfe der Diffusionsgesetze und der Knudsenschen Formel über die Ausströmungsgeschwindigkeit aus einer engen Öffnung gelingt es, den Zusammenhang zwischen abgedampfter Menge und der Zeit in strenger Form zu erfassen und hieraus für die beiden Grenzbedingungen Näherungen herzuleiten, nämlich die Proportionalität mit der Zeit in leicht beweglichen und die Proportionalität mit der Wurzel aus der Zeit in schwer beweglichen Flüssigkeiten. Mit dieser einfachen Vorstellung werden die kennzeichnenden Materialkonstanten, Dampfdruck und Diffusionskoeffizient, zahlenmäßig berechnet[3]).

An dieser Stelle sei jedoch noch auf die Fehlschlüsse eingegangen, die eine Feststellung der Verdampfungsverluste nur nach einer bestimmten Zeit und ohne Einsicht in die Theorie hätte vortäuschen können. In Abb. 10 sind die aus verschieden konzentrierten Lösungen nach je 15 Minuten abgedampften Mengen eingetragen. Man könnte aus dieser Kurve etwa auf eine Verbindung mit 38% Acetophenon

[1]) Landolt-Börnstein, 1. Erg.-Bd., S. 76. [2]) Es wurden die Einfrierbereiche (Vgl. etwa E. Jenckel, Z. Elektrochem. **45** (1939) 202) der 0%-, 10%- und 20%-Mischung bestimmt und zu 28·7° bzw. 18·7° bzw. −4·3° gefunden. Bei der Einfriertemperatur beträgt die Viscosität bei allen Stoffen etwa 10^{13} abs. Einh. [3]) Durch Vergrößerung des Querschnittes F auf das Zehnfache und Verkleinerung der Deckelöffnung q um das Zehnfache dürfte es gelingen, noch Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, die um etwa zwei Zehnerpotenzen höher liegen als bisher gemessen, also etwa der 80%igen Lösung entsprechen.

schließen. Tatsächlich weisen jedoch die Zahlenwerte des Diffusionskoeffizienten keinerlei Unstetigkeit auf, die einen solchen Schluß rechtfertigen würde. Die S-förmige Gestalt der Kurve in Abb. 10 kommt vielmehr lediglich durch den exponentiellen Anstieg des Diffusionskoeffizienten bei niedrigen Gehalten an Acetophenon und durch die vorherrschende Wirkung des Dampfdruckes bei hohen Gehalten zustande.

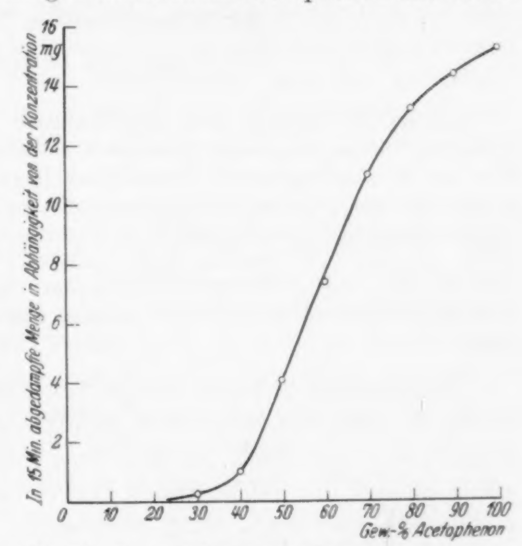


Abb. 10. In 15 Minuten abgedampfte Menge in Abhängigkeit von der Konzentration.

Auch beim prüftechnischen Vergleich zweier Proben sollte man davon absehen, die Verdampfungsverluste nur nach einer einzigen Zeit zu bestimmen. Es kann nämlich vorkommen, daß eine Probe 1 nach einer kurzen Zeit mehr Weichmacher abgibt als eine Probe 2, während man nach einer längeren Zeit die umgekehrte Beobachtung machen würde. Das könnte geschehen, wenn die anfänglich starke Abgabe in der Probe 1 wegen großer Verarmung der Oberfläche nachläßt, während die Probe 2 mit etwa konstanter Geschwindigkeit verdampft.

Insbesondere an hinreichend zähen Mischungen, wie sie die technischen Kunstharze und dergleichen darstellen, ist ja die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten aus der Neigung der gegen die Wurzel aus der Zeit aufgetragenen Werte außerordentlich einfach. Außerdem muß man unter genau festgelegten Versuchsbedingungen, z. B. gegen das Hochvakuum, verdampfen lassen, jedenfalls nicht gegen die in ihrer Sättigung und Strömung ganz undefinierte freie Luft.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Der Einfluß des Kohlenstoffes auf die Chromierung.

Von

Gottfried Becker, Karl Daeves und Fritz Steinberg.

(Mit 22 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 19. 1. 39.)

Bei der Chromierung auch verhältnismäßig niedrig gekohlter Werkstoffe weisen die Chromierungszonen mitunter Kohlenstoffgehalte auf, die wesentlich über dem Kohlenstoffgehalt des Grundwerkstoffes liegen. Die Höhe des Kohlenstoffgehaltes hängt weitgehend vom Querschnitt des Grundwerkstoffes ab. Bei der Chromierung wandert der Kohlenstoff des Grundwerkstoffes dem eindiffundierenden Chrom entgegen. Die Wirkung dieses Kohlenstoffes auf die Chromierungszone wird an einem stetigen Schliff veranschaulicht. Einige kennzeichnende Gefügebestandteile von Chromierungszonen konnten isoliert und als Carbide bestimmt werden.

Von früheren Arbeiten her ist bekannt, daß die Diffusion von Chrom in Eisen mit steigendem Kohlenstoffgehalt des Grundwerkstoffes schwieriger wird. Zur Erzielung brauchbarer Diffusionszonen sollten danach nur weiche Stähle Verwendung finden, deren Kohlenstoffgehalte etwa 0·2 % nicht übersteigen.

Bei der metallographischen Untersuchung der Chromierungszonen von Stählen bis etwa 0·2 % *C* zeigten aber selbst diese Zonen beachtliche Gefügeunterschiede. Während bei einem Stahl mit 0·1 % *C* sich eine Chromierungszone etwa wie Abb. 1 ergeben kann,

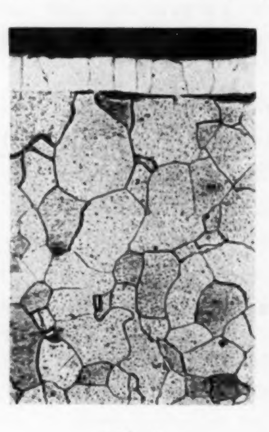


Abb. 1.

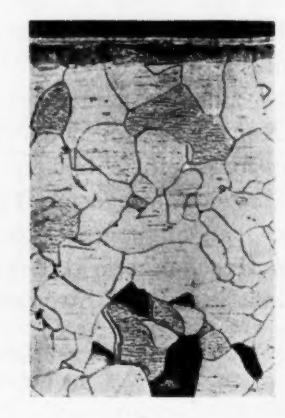


Abb. 2.

vermag das Gefüge einer Probe mit 0·2% *C* in der Chromierungszone unter den gleichen Chromierungsbedingungen etwa die Ausbildung wie Abb. 2 anzunehmen. In den Veröffentlichungen über seine umfangreichen Versuche, durch Erhitzen von Eisenproben in Metallpulvern Diffusionsschichten zu erzeugen, erwähnt auch LAISSUS[1]) das Auftreten mehrerer der Oberfläche parallele Zonen unterschiedlichen Gefüges. Er stellte fest, daß die Beschaffenheit dieser Zonen außer von dem angewendeten Einsatzpulver und der Versuchstemperatur von dem Kohlenstoffgehalt der Proben abhängig sei. Eine genauere durch chemische Analyse gestützte Untersuchung der einzelnen Zonen wurde von LAISSUS nicht vorgenommen.

In einer neueren Arbeit[2]) wurde ebenfalls auf diese Zonenbildung hingewiesen und außerdem die Vermutung ausgesprochen, daß zwischen der aus säulenförmigen Kristallen bestehenden Diffusionszone und dem Kernwerkstoff sowie zwischen den einzelnen säulenförmigen Kristalliten durch Carbidbildung ein höherer Kohlenstoffgehalt auftreten könne. Die bei dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse gaben Veranlassung zu genaueren Untersuchungen über das Verhalten des Kohlenstoffes bei der Diffusion von Chrom in Stähle.

Die Übertragung des Chroms wurde bei diesen Versuchen wieder auf dem Wege über das Chromochlorid vorgenommen. Es wird darum von einer neuerlichen Beschreibung des Chromierungsvorganges selbst abgesehen und in folgendem lediglich ein Teil der erhaltenen Versuchsergebnisse an Hand einiger Gefügeaufnahmen besprochen.

Bei praktisch kohlenstofffreien Stählen gehen die Chromierungszonen ohne scharfe Grenze in den Grundwerkstoff über. Nach der Ätzung des Mikroschliffes hebt sich die Chromierungszone durch die stärkere Auflösung des ferritischen Kerngefüges und Bildung der Resistenzgrenze ab, wobei diese je nach der Beleuchtung als mehr oder weniger breiter Schattenstreifen in Erscheinung tritt. Hierüber wurde schon in früheren Veröffentlichungen berichtet[3]). In diesen Arbeiten wird angeführt, daß die nach der Ätzung auftretende Grenzlinie nicht die Grenze des eindiffundierten Chroms darstelle, sondern auf den bekanntlich bei etwa 13% *Cr* auftretenden Potentialsprung zurückzuführen sei. Wenn auf der einen Seite die sichtbare Grenze zwischen Chromierungszone und Kerngefüge durch den Potential-

---

[1]) LAISSUS, Rev. Métallurg. **1926**, 155. [2]) BECKER, HERTEL, KASTER, Z. physik. Chem. (A) **177**, Heft 3, S. 213 bis 223. [3]) BARDENHEUER, Mitt. KWI 14 (1932) 2951 bis 3305 und die dort erwähnten Schrifttumsstellen.

sprung erklärt wird, so ist auf der anderen Seite zu erwähnen, daß diese Grenze mitunter bei bestimmten Stählen nach der Ätzung als ausgesprochen scharfe Grenzlinie in Form von Kristallgrenzen auftritt, die nicht nur durch den Potentialsprung entstanden sein können. Bei eingehender Prüfung wurde nun sowohl bei gewissen unlegierten als auch legierten Stählen gefunden, daß diese der Oberfläche parallele Grenze dort nicht nur durch eine Linie, sondern durch eine Ader gebildet wird (siehe Abb. 3). Noch häufiger wurden Adern an den zur Oberfläche senkrechten Korngrenzen der säulenförmigen Diffusionskristalle festgestellt, wie solche auch in Abb. 3 zu erkennen sind. An Stelle der Ader bildet sich bei der Chromierung zwischen der nach



Abb. 3.

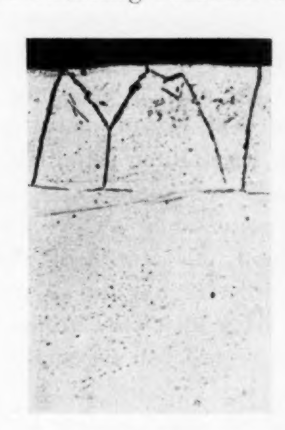


Abb. 4.

Ätzung erkennbaren Diffusionszone und dem Grundwerkstoff ein mit steigendem Kohlenstoffgehalt des Grundstahles breiter werdendes Band von eutektoidem Gefüge, wie in Abb. 2 gezeigt. Die nähere Untersuchung ergab, daß diese offenbar durch den Kohlenstoffgehalt des Grundstahles erzeugten Gefügemerkmale nicht etwa nur durch den vor der Chromierung innerhalb der Chromierungszone vorhandenen Kohlenstoff zustande kommen, sondern daß hieran der Kohlenstoffgehalt des Kernwerkstoffes beteiligt ist, der aus dem Innern des Stückes dem eindiffundierenden Chrom entgegenwandert. Abb. 5 zeigt die Querschnittsansicht einer chromierten Probe aus Stahl St *C* 10 · 61, die vor der Chromierung abgedreht wurde, so daß keine Randentkohlung vorhanden war. Man erkennt, daß zwischen der Chromierungsschicht und dem Kern eine entkohlte ferritische

Zone entstanden ist. Durch chemische Analyse läßt sich eine entsprechende Kohlenstofferhöhung in der Chromierungsschicht nachweisen. Noch augenfälliger läßt sich diese Erscheinung an Stufenproben zeigen: Ein Rohr, dessen Kohlenstoffgehalt mit 0·09% C

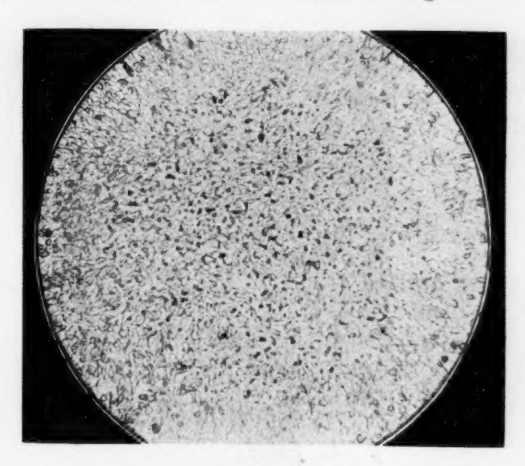


Abb. 5.

ermittelt war, wurde gemäß Abb. 6 stufenweise abgedreht und dann chromiert. Nach dem Chromieren wurden von jeder Stufe Proben entnommen und von diesen durch Auskochen in HNO_3 die Chromdiffusionszonen mit Chromgehalten oberhalb der Resistenzgrenze, die

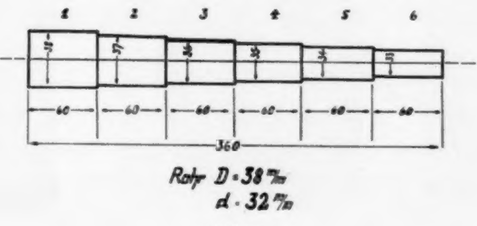


Abb. 6.

bei allen Stufen ungefähr gleich stark waren, vom Kernwerkstoff abgelöst. Die Analyse dieser Zonen (nur Außenzonen) brachte bei den Stufen mit verschiedenem Durchmesser folgende Kohlenstoffgehalte:

Stufen-Nr:	1	2	3	4	5	6
C %:	0·50	0·65	0·40	0·24	0·12	0·08

Die Ursache für den niedrigen Kohlenstoffgehalt der Stufe 1 gegen-

über dem Gehalt der Stufe 2 soll an dieser Stelle nicht näher erörtert werden; im übrigen kommt klar zum Ausdruck, daß der Kohlenstoffgehalt der Chromdiffusionszonen mit abnehmendem Stufendurchmesser abnimmt.

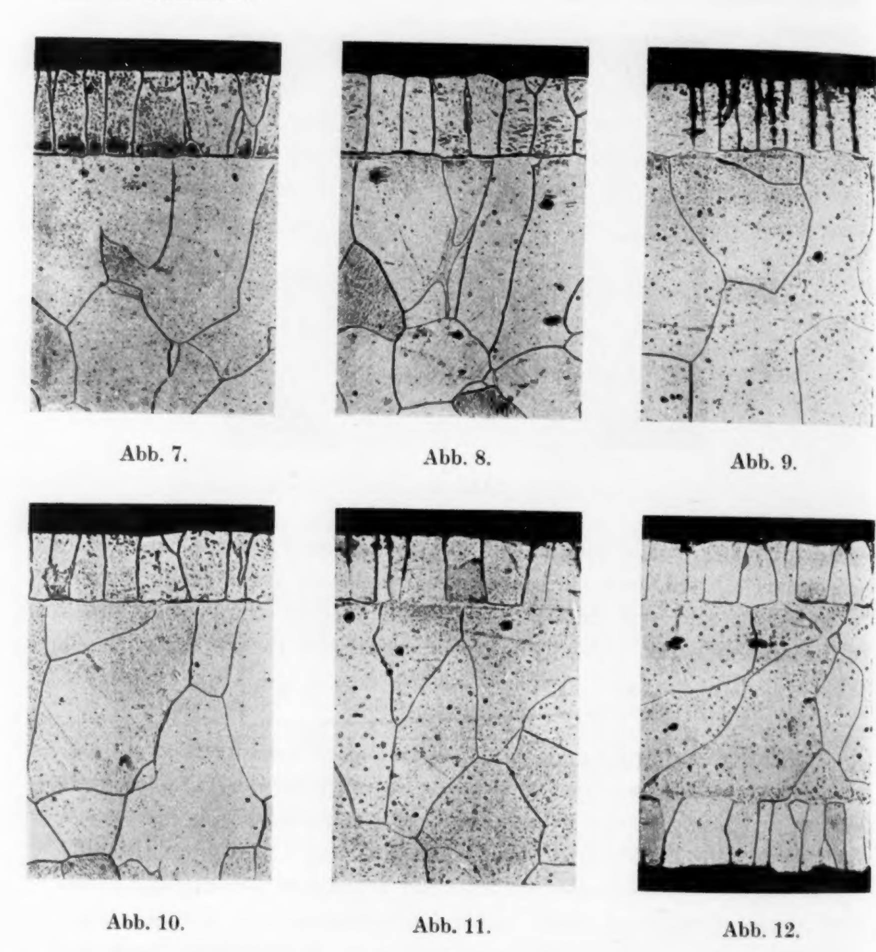


Abb. 7. Abb. 8. Abb. 9.

Abb. 10. Abb. 11. Abb. 12.

Die Abb. 7 bis 12 geben die Feingefüge der verschiedenen Stufen wieder. Während bei den niedrigen Kohlenstoffgehalten nur Korngrenzen herausgeätzt werden, treten mit steigendem Kohlenstoffgehalt stärker Adern in Erscheinung und außerdem noch Partikelchen innerhalb der Körner. Schicht 1 löst sich bereits teilweise in ein eutektoides Gefüge auf. Der Versuch beweist, daß die Kohlenstoff-

anreicherung in der Chromierungszone weitgehend von den Abmessungen des kohlenstoffhaltigen Kernwerkstoffes abhängt, und daß dementsprechend sich der Gefügeaufbau der Chromierungszone ändert.

Um den Einfluß des Kohlenstoffes auf die Chromierung über den gesamten Bereich der praktisch bei Stählen vorliegenden Kohlenstoffgehalte zu prüfen, wurden stetige Schliffe hergestellt. Zu diesem Zweck wurden einerseits Proben aus Werkzeugstahl mit 1 % C außen bis zum reinen Ferrit entkohlt und andererseits Proben aus möglichst kohlenstoffarmem Stahl einseitig zementiert, so daß an diesen Stücken ein Kohlenstoffgefälle von etwa 0 bis 1 % vorlag. Die Proben wurden durchgesägt, chromiert und abermals so durchgesägt, daß nunmehr der Einfluß des Kohlenstoffgehaltes von 0 bis 1 % auf die Chromierung an ein und demselben Mikroschliff untersucht werden konnte. Bei

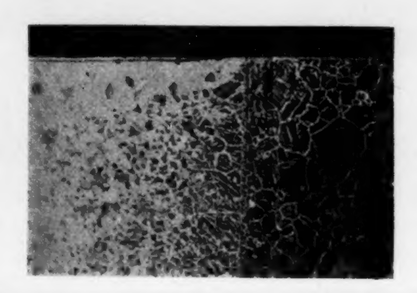


Abb. 13.

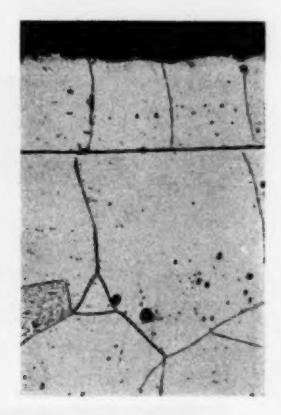


Abb. 14.

diesen Proben ist zu berücksichtigen, daß bei der Chromierungstemperatur der Kohlenstoff verhältnismäßig große Diffusionsgeschwindigkeit besitzt und die gewünschten stetigen Übergänge nur erhalten werden, wenn dafür Sorge getragen ist, daß zu beiden Seiten des Kohlenstoffgefälles sowohl eine genügende Menge rein ferritischen als auch hoch kohlenstoffhaltigen Grundwerkstoffes vorhanden ist. Um einen solchen Schliff in einem nicht allzulangen Bildstreifen wiedergeben zu können, wurde weiter ein Stück Armco-Eisen und ein Stück Werkzeugstahl mit 1 % C elektrisch stumpf aneinander geschweißt und dann chromiert. In diesem Fall wurde also das Kohlenstoffgefälle durch die Kohlenstoffdiffusion während der Chromierung selbst erzeugt. Abb. 13 gibt in schwacher Vergrößerung eine solche Probe nach dem Chromieren im Längsschliff wieder. Auf

der linken Seite ist oben die Chromierungszone auf dem Armco-Eisen zu erkennen, während die Zone auf der Werkzeugstahlseite rechts oben nur schwach hervortritt. Abb. 14 zeigt die Chromierungszone

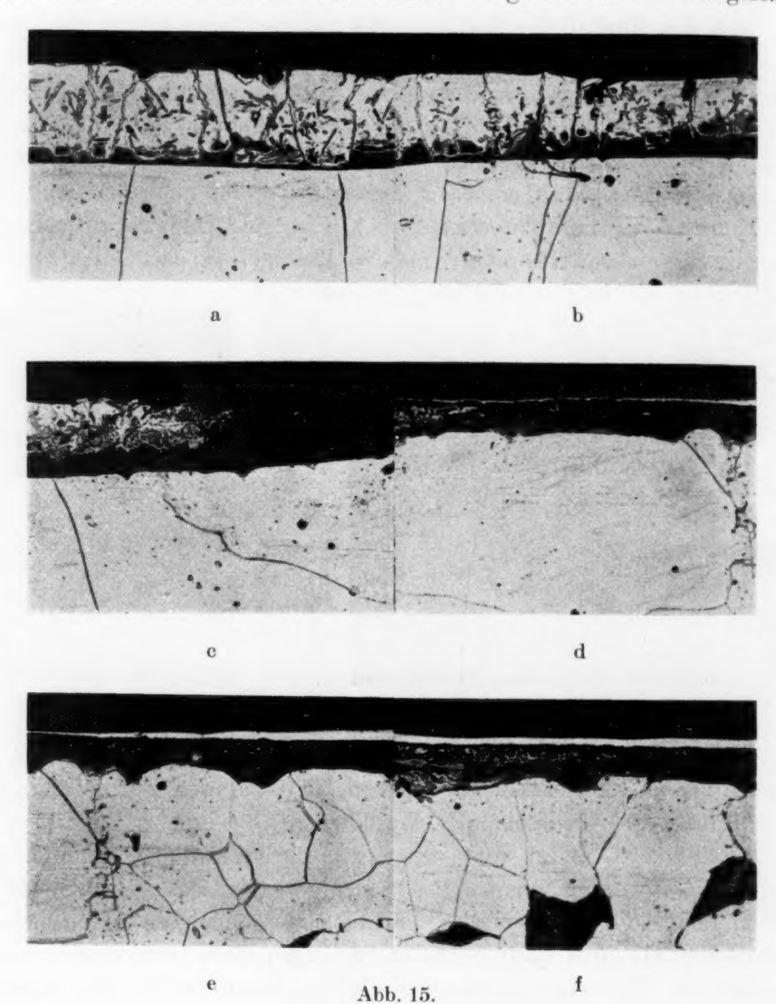


Abb. 15.

des Armco-Eisens im Feingefüge. Der Bildstreifen 15a bis 15f gibt den Übergang vom Armco-Eisen zum Werkzeugstahl und Abb. 16 die Ausbildung der Chromierungszone beim Werkzeugstahl wieder. An der Übergangsstelle vom Werkzeugstahl zum Armco-Eisen ist während des Chromierungsvorganges der Kohlenstoff des Werkzeug-

stahles teilweise in das Armco-Eisen und an dieser Stelle dem eindiffundierenden Chrom entgegengewandert. Infolgedessen wird an dieser Stelle die eutektoide Zwischenschicht zum Übergang hin mit steigendem Kohlenstoffgehalt allmählich breiter, um schließlich nur noch als rein eutektoide Zone übrig zu bleiben. Die Gesamtzonenbreite nimmt hierbei gleichzeitig ab. Ferner ist festzustellen, daß diesseits in der Chromierungszone die erwähnten Adern und auch der intrakristalline Bestandteil stark hervortreten. Auf der Werkzeugstahlseite aber hat sich über der eutektoiden Zone eine harte weiße Schicht gebildet, die vom Ätzmittel nicht angegriffen wird. Diese Schicht erwies sich als unmagnetisch und schnitt Glas. Die chemische Analyse ergab:

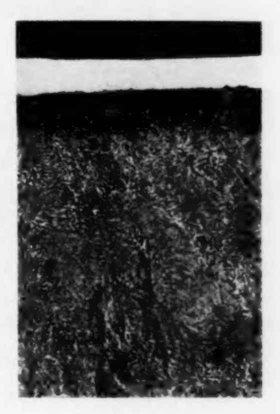


Abb. 16.

Cr	*Fe*	*C*
77%	13%	8%

Die Schicht besteht also aus Chromeisencarbid. Die Zusammensetzung des eutektoiden Überganges von der kohlenstoffreichen zur kohlenstoffarmen Seite muß naturgemäß ein Gefälle haben.

Um die Adern genauer zu untersuchen, wurden einige Ätzversuche vorgenommen, wovon in den Abb. 3 und 4 eine Probe gezeigt ist. Während Abb. 3 ein Gefügebild nach gewöhnlicher Ätzung darstellt, zeigt Abb. 4 die gleiche Stelle nach Murakami-Daeves geätzt. Die Färbung der Adern deutet an, daß diese aus Carbid bestehen. Es wurden dann Zonen, in denen durch besondere Behandlung möglichst dicke Adern erzeugt worden waren, sehr vorsichtig so lange mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, bis ein Teil der Adern isoliert war. Abb. 17 zeigt ein Stück einer so behandelten Probe und läßt den wabenartigen Aufbau des Aderbestandteiles erkennen. Dieser Bestandteil erwies sich ebenso wie die vorhin erwähnte Chromierungsschicht des Werkzeugstahles gegenüber gewöhnlichen Stahlmagneten als unmagnetisch. Die chemische Analyse ergab, daß die Adern

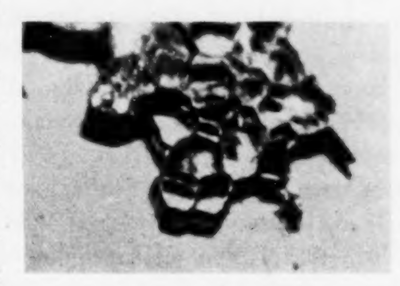


Abb. 17.

ebenfalls hohen Kohlenstoffgehalt besitzen. Die ermittelten Gehalte von zwei verschiedenen Stücken waren unterschiedlich, und zwar wurden in einem Fall 5·3% *C* und im anderen Fall 3·2% *C* nachgewiesen. Auch diese Adern bestehen also aus Carbid, und zwar vermutlich aus Mischcarbid.

Zusammenfassung.

An Schliffen von chromiertem Eisen hebt sich nach der Ätzung eine Zone ab, deren Grenze nicht der Gesamteindringtiefe des Chroms, sondern dem bei etwa 13% Chrom auftretenden Potentialsprung entspricht. In Abhängigkeit von der Höhe des Kohlenstoffgehaltes im Grundwerkstoff bildet sich als Grenze eine Ader oder ein eutektoides Zwischenband. Gleichzeitig treten dann zwischen den säulenförmigen Kristallen Adern sowie intrakristalline Partikelchen auf. Die chemische Analyse der Adern zeigte an, daß sie aus Carbiden bestehen. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt wird das eutektoide Zwischenband stärker, während die säulenförmigen Diffusionskristalle mehr und mehr verschwinden. Als Grenzfall bildet sich eine Chromeisen-Mischcarbidschicht. Diese Gefügeausbildungen der Chromierungszone sind nicht nur abhängig von dem prozentualen Kohlenstoffgehalt des Grundwerkstoffes, sondern auch vom Querschnitt der Probe, weil der Kohlenstoff des Grundwerkstoffes dem eindiffundierenden Chrom entgegenwandert.

Düsseldorf, Mitteilung aus der Versuchsabteilung der Metall-Diffusions-Gesellschaft.

Thermische Analyse im heizbaren Mikroskop.

II. Mitteilung. Untersuchungen an Kontaktzonen.

Von

Adelheid Kofler.

(Mit 14 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 16. 11. 40.)

Mit Hilfe einer besonderen Versuchsanordnung kann man durch Beobachtung von Kontaktzonen an einem einzigen mikroskopischen Präparat die eutektische Temperatur zweier Komponenten und bei Vorhandensein einer oder mehrerer Molekülverbindungen sowohl die verschiedenen Eutektika als auch die Schmelzpunkte der Molekülverbindungen in wenigen Minuten feststellen. Mit dieser Kontaktmethode läßt sich das Auftreten von Isomorphie und die Art derselben (Typen nach ROOZEBOOM) in einfacher Weise erkennen. Die Versuchsergebnisse werden an mehreren binären Systemen erläutert. Acetanilid: Diphenyl; 2,4-Dinitrotoluol: Naphthalin; Phenanthren: 2,4-Dinitrophenol; *s*-Trinitrobenzol: *β*-Naphthylamin; Antipyrin: Hydrochinon; Pikrinsäure: *s*-Trinitrobenzol.

Wie vollständige Schmelzdiagramme binärer Systeme mikroskopisch am Heiztisch aufgenommen werden, wurde in der I. Mitteilung[1]) näher ausgeführt. Die vorliegende Arbeit bringt eine weitere Vereinfachung für die Feststellung, ob zwei Stoffe eine Molekülverbindung miteinander bilden oder nicht. Das Wesen der neuen Kontaktmethode besteht darin, daß man statt des sonst üblichen Mischens und Pulverns der in Frage kommenden Stoffe in einem mikroskopischen Präparat nebeneinander Kristallisate der beiden Komponenten in der Weise herstellt, daß sie sich berühren. Die Kristallisate werden durch Erstarren aus den Schmelzen gewonnen, indem man zuerst zwei kleine, voneinander vollständig getrennte Mengen der beiden Stoffe zwischen Objektträger und Deckglas schmelzen läßt, wobei dafür zu sorgen ist, daß sich die Schmelzmassen berühren, und dann die Schmelzen abkühlt. In der Kontaktzone haben die beiden Stoffe, besonders während des flüssigen Zustandes, Gelegenheit, sich entweder nur zu mischen oder zu Molekülverbindungen zusammenzutreten. In dem Bereich der Berührungszone spielen sich daher alle Vorgänge ab, die wir aus dem zugehörigen Schmelzdiagramm ablesen können.

---

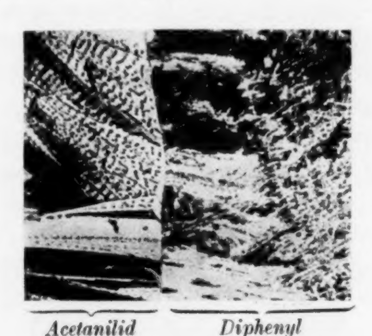
[1]) A. KOFLER, Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 201.

Für die Herstellung der Präparate ist es ratsam, sich an folgende Anleitungen zu halten. In der Regel ist es nicht vorteilhaft, beide Stoffe gleichzeitig nebeneinander auf den Objektträger zu bringen und dann zu schmelzen, da man dabei oft nur unregelmäßige, häufig zu stark gemischte Berührungszonen erhält. Liegt außerdem der Schmelzpunkt der einen Komponente weit unter dem der zweiten, so wird meist das höher schmelzende Kristallpulver von der Schmelze infiltriert und dadurch stark mit der niedriger schmelzenden Komponente vermischt, so daß sich keine eigentliche Berührungszone ausbilden kann. Am besten hat sich folgender Arbeitsgang bewährt. Man bringt zuerst eine kleine Menge der höher schmelzenden Komponente zum Schmelzen und achtet darauf, daß der Raum zwischen Objektträger und Deckglas etwa nur halb von der Schmelze erfüllt ist. Dann läßt man die Schmelze erstarren. Die zweite Substanz bringt man an den Rand des Deckglases und erwärmt bis zur Schmelztemperatur derselben, wobei die Schmelze in den noch freien Raum zwischen Deckglas und Objektträger einfließt. Für die weiteren Vorgänge ist es häufig nicht notwendig, das ganze Präparat nochmals durchzuschmelzen, es genügt im allgemeinen bei Einbringen der niedriger schmelzenden Substanz einige Grade über deren Schmelzpunkt zu erhitzen. In den Fällen, wo zwischen beiden Komponenten starke Affinität besteht und daher stürmische Bildung einer Molekülverbindung eintritt, wie z. B. bei *s*-Trinitrobenzol:β-Naphthylamin, muß die Herstellung der Präparate mit großer Sorgfalt geschehen. Auf die Bildung instabiler Modifikationen ist bei der raschen Abkühlung zu achten. Bleibt unter Umständen die eine Komponente frei von Kristallbildung, so kann man die Kristallisation durch Berühren oder Kratzen des Deckglasrandes anregen. Wenn nur die Berührungsschicht bei starker Unterkühlung nicht kristallisieren will, so kann dies oft durch neuerliches leichtes Anwärmen behoben werden.

In der Grenzschicht mischen sich die beiden Stoffe im allgemeinen ziemlich gleichmäßig ansteigend bzw. absteigend, so daß die Breite der Zone den ganzen Mischungsbereich, wie er in dem Schmelzdiagramm vorliegt, enthält. Wenn die beiden Stoffe nicht chemisch miteinander reagieren und auch im festen Zustand keine Löslichkeit ineinander besteht, so muß an einer bestimmten Stelle der Grenzschicht das Mischungsverhältnis des Eutektikums vorliegen. Es wird daher bei der Temperatur des Eutektikums zuerst dieser Teil der Grenzzone zwischen den beiden Komponenten aufschmelzen. An dem binären System Acetanilid (115°):Diphenyl (69·5°) wurde auf diese Weise eine eutektische Temperatur von 63° festgestellt. In Abb. 1[1]) ist die Grenze der beiden Stoffe vor dem Schmelzen deutlich zu erkennen, in Abb. 2 ist die Berührungsschicht geschmolzen.

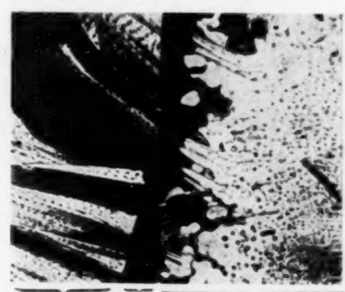
[1]) Sämtliche Aufnahmen wurden bei etwa 50facher Vergrößerung zwischen gekreuzten Nikols hergestellt, daher erscheinen die geschmolzenen Zonen schwarz. Die Bilder mit den geschmolzenen eutektischen Zonen sind absichtlich 1° oberhalb des entsprechenden Eutektikums aufgenommen, um eine breitere Schmelzzone zu erreichen.

Wenn zwei Stoffe miteinander reagieren, d. h. eine Molekülverbindung miteinander bilden, so kann man dies häufig an dem erstarrten Präparat schon makroskopisch daran erkennen, daß innerhalb der Grenzschicht ein neuer, meist trüb und undurchsichtig erscheinender Streifen auftritt. Zu den zwei ursprünglichen Stoffen ist nun ein dritter, nämlich die Molekülverbindung, hinzugekommen,



Acetanilid *Diphenyl*

Abb. 1.



Acetanilid *Eutektische Schmelze* *Diphenyl*

Abb. 2.

wodurch die Grenzschicht eine Unterteilung erfährt. Beim Erhitzen können in solchen Kontaktzonen beide Eutektika hintereinander, nämlich einerseits das Eutektikum zwischen der niedriger schmelzenden Substanz und der Molekülverbindung und andererseits das zwischen der Molekülverbindung und der höher schmelzenden Substanz, bestimmt werden.

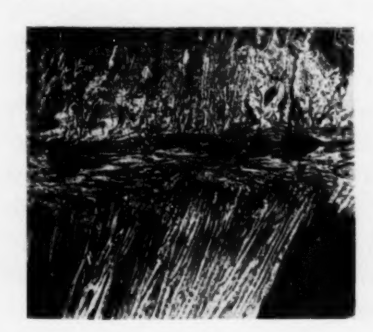


Abb. 3. Oben Naphthalin, Mitte Kontaktzone (mit Luftblasen), unten 2.4-Dinitrotoluol.

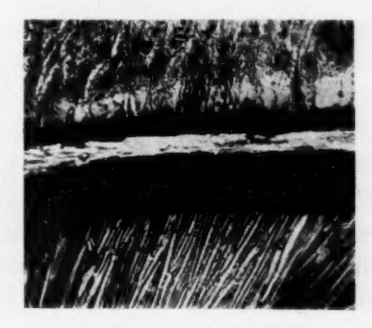


Abb. 4 bei 58°. Die helle Mittelzone ist die Molekülverbindung, die beiden schwarzen Streifen sind ihre eutekt. Schmelzen mit den beiden Komponenten.

Auf diese Weise wurde die Kombination 2,4-Dinitrotoluol:Naphthalin untersucht und dabei die in einer früheren Arbeit[1]) gefundenen Ergebnisse, nämlich die beiden Eutektika von 54° und 57° bestätigt. Abb. 3 zeigt ein mikroskopisches Präparat nach dem Erstarren, Abb. 4 bei einer Temperatur von 58°, wo bereits beide eutektische Streifen durchgeschmolzen sind.

Phenanthren:2,4-Dinitrophenol bilden an der Berührungszone einen deutlichen Streifen einer Molekülverbindung (Abb. 5), die mit Phenanthren ein Eutektikum $E_1 = 73°$ und mit 2,4-Dinitrophenol ein Eutektikum $E_2 = 82°$ ergibt. Die beiden Stoffe wurden zuerst nach einer in letzter Zeit von L. Kofler und Wannenmacher[2]) angegebenen Weise gereinigt und dabei für Phenanthren ein Schmelzpunkt von

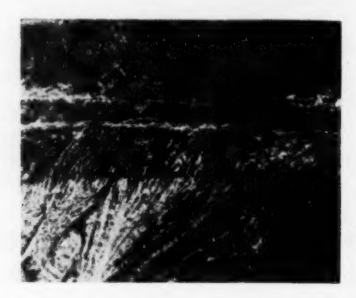


Abb. 5. Oben 2,4-Dinitrophenol, Kontaktzone feinkristallin; unten Phenanthren.



Abb. 6 bei 83°. Die Molekülverbindung als dünner Mittelstreifen zwischen den beiden eutektischen Schmelzen.

100° und für 2,4-Dinitrophenol 113° (Literaturschmelzpunkte für Phenanthren 100°, für 2,4-Dinitrophenol 114°) gefunden. Die Molekülverbindung schmilzt bei dieser Versuchsanordnung bereits bei 84°. Kremann[3]) dagegen gibt an, daß in diesem binären System keine Molekülverbindung gebildet wird und daß das Eutektikum bei 61° liegt. Auffallenderweise gibt Kremann als Schmelzpunkt des von ihm verwendeten Phenanthrens 103° an. In Abb. 6 ist die Zone der Molekülverbindung nur mehr schmal, da während des Ansteigens der Temperatur vom unteren Eutektikum bei 73° bis zum oberen bei 82° schon der größte Teil weggeschmolzen ist.

---

[1]) A. Kofler, Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 201. — R. Kremann, S.-B. Akad. Wiss. Wien **113**, Abt. IIb (1904) 871. [2]) L. Kofler und R. Wannenmacher, Ber. dtsch. chem. Ges. im Druck. [3]) R. Kremann und F. Hofmeier, Mh. Chem. **31** (1910) 201.

Ein Beispiel einer sehr stürmisch verlaufenden Bildung der Molekülverbindung beim Zusammenbringen der geschmolzenen Komponenten ist *s*-Trinitrobenzol (123·5°):*β*-Naphthylamin (112°). Das Erstarrungsdiagramm wurde von KREMANN und GRASSER[1]) und von H. RHEINBOLDT[2]) aufgenommen. KREMANN fand für die beiden Eutektika 98° und 108°, H. RHEINBOLDT 100° und 109°. Als Schmelzpunkt der Molekülverbindung wird von KREMANN 161°, von H. RHEINBOLDT 163°, von SUDBOROUGH[3]) 162° angegeben. Die eigenen Untersuchungen ergaben für alle drei Zahlen höhere Werte, nämlich $E_1 = 102°$, $E_2 = 112°$ und als Schmelzpunkt der Molekülverbindung 166°, was offenbar damit zusammenhängt, daß das von uns verwendete *s*-Trinitrobenzol einen höheren Schmelzpunkt aufwies als das der anderen Autoren, nämlich 123·5° gegenüber 122°.

Die Molekülverbindung der beiden Stoffe bildet sich schon beim Mischen der gepulverten Komponenten, was an der sofort auftretenden roten Verfärbung zu erkennen ist. Während des Erwärmens sublimiert die Molekülverbindung in schönen braunroten Stengeln ab 100°. Beim Zusammenbringen beider Komponenten im geschmolzenen Zustand, also etwa bei 124°, ist in kurzer Zeit die maximal mögliche Molekülverbindung entstanden, das ganze Präparat wird braunrot. Um die Erscheinungen an der Berührungszone der beiden Stoffe in der gleichen Weise zu kontrollieren wie bei den oben angegebenen binären Systemen, muß man besondere Vorsichtsmaßregeln treffen: Man schmilzt zuerst das *s*-Trinitrobenzol und bringt es zum Erstarren. Dabei bildet sich in der Regel nicht die stabile Modifikation, sondern eine der instabilen Modifikationen mit den Schmelzpunkten 106° oder 110°. Genaueres über die Polymorphie des *s*-Trinitrobenzols wird an anderer Stelle berichtet. Da die beiden Modifikationen niedriger als das *β*-Naphthylamin ($F = 112°$) schmelzen, so tritt bei 112° im Augenblick des Schmelzens von *β*-Naphthylamin die stürmische Bildung der Molekülverbindung ein. Um eine Kontaktzone ohne sofortige vollständige Umwandlung zu erhalten, muß das *s*-Trinitrobenzol in der stabilen Modifikation vorliegen. Man kann sie einfach dadurch erhalten, daß man die Schmelze nach geringem Abkühlen mit der Ursubstanz impft, oder, wenn die Erstarrung

[1]) R. KREMANN und G. GRASSER, Mh. Chem. **37** (1916) 743. [2]) H. RHEINBOLDT, J. prakt. Chem. **111** (1925) 253. [3]) J. J. SUDBOROUGH, Proc. chem. Soc. **17**, **44**. J. chem. Soc. London **79**, 922 zit. nach RHEINBOLDT, J. prakt. Chem. **111** (1925) 253.

bereits eingetreten ist, nochmals unter Impfung mit der stabilen Modifikation auf etwa 80° erwärmt. Zu dem erstarrten Schmelztropfen von *s*-Trinitrobenzol in stabiler Modifikation läßt man nun bei etwa 113° bis 115° die Schmelze von *β*-Naphthylamin möglichst rasch einfließen, wobei sich sofort eine braunrote Kontaktzone bildet. Man darf das Präparat nicht lange bei 113° halten, weil sonst die Umwandlung der Komponenten in die Molekülverbindung rasch gegen das *s*-Trinitrobenzol fortschreitet. Nach dem Erstarren hebt sich die braunrote Berührungszone deutlich von dem durchscheinenden Kristallisat des reinen *s*-Trinitrobenzols sowie von dem bläulichweiß schimmernden *β*-Naphthylamin ab. Bei neuerlichem Erwärmen findet man an der Grenze der Molekülverbindung und dem *β*-Naphthylamin das eutektische Schmelzen deutlich bei 102°. Die Grenzschicht zwischen der Molekülverbindung und dem *s*-Trinitrobenzol beginnt bei 112° zu schmelzen. Im gleichen Augenblick, offenbar da jetzt auch die zweite Komponente im flüssigen Zustand vorhanden ist, tritt ein rapides Wandern der körnigkristallinen rotbraunen Molekülverbindungsschicht gegen das schmelzende Trinitrobenzol ein. Das Vorwärtsschreiten der Kristallisationsfront dauert bei einer konstanten Temperatur von 112° so lange, bis das ganze *β*-Naphthylamin verbraucht ist. Erst dann kann man bei weiterem Steigen der Temperatur das Zurückweichen des schmelzenden Trinitrobenzols verfolgen. Um also beide Eutektika deutlich an einem Präparat verfolgen zu können, stellt man sich ein Präparat in der Weise her, daß man von *β*-Naphthylamin nur sehr wenig Substanz zu dem Kristallisat von Trinitrobenzol zufließen läßt. Das untere Eutektikum von 102° ist ohne weiteres deutlich zu erhalten. Das obere von 112° wird bei der mikroskopischen Beobachtung durch das Wandern der stets vorhandenen Vakuolen kenntlich; da die Schmelze aber sofort durch die Bildung der Molekülverbindung verbraucht wird und die Molekularverbindungsfront sich rasch gegen das Trinitrobenzol verschiebt, kann man einen aufgeschmolzenen Hof wie beim unteren Eutektikum erst nach Beendigung der Reaktion erhalten, was meist erst außerhalb des Gesichtsfeldes eintritt. Die Molekülverbindung gibt mit der instabilen Modifikation III des *s*-Trinitrobenzols mit dem Schmelzpunkt 106° ein Eutektikum von 97° und mit der Modifikation II mit einem Schmelzpunkt von 110° ein Eutektikum von 100°.

Die gereinigte Molekülverbindung schmilzt bei 166°, nachdem sie sich vorher bei 164° in eine andere Modifikation umgewandelt hat.

Diese beiden beobachteten Modifikationen stehen zueinander im Verhältnis der Enantiotropie, der Umwandlungspunkt ist 164° (beim Abkühlen häufig etwas niedriger). Dieses Verhalten ist deshalb von Interesse, weil ich bei einer der beiden Komponenten, nämlich beim *s*-Trinitrobenzol, ebenfalls zwei enantiotrope Modifikationen (neben zwei anderen) beobachten konnte. In Abb. 7 hebt sich die Reaktionszone mit der körnigkristallinen Molekülverbindungsschicht sehr deutlich von den Kristallisaten der Reinsubstanzen ab. Abb. 8 wurde bei 103° aufgenommen, die Grenzschicht zwischen dem β-Naphthylamin



Abb. 7.



Abb. 8.



Abb. 9.

Abb. 7. Links *s*-Trinitrobenzol, Mitte Molekülverbindung, rechts β-Naphthylamin.

Abb. 8 bei 103°. Rechts unteres Eutektikum zwischen der Molekülverbindung und β-Naphthylamin.

Abb. 9 bei 113°. Links oberes Eutektikum zwischen Molekülverbindung und *s*-Trinitrobenzol.

und der Molekülverbindung ist durchgeschmolzen. In Abb. 9 erscheint oberhalb 112° nach Beendigung der Reaktion, daher etwas nach links verschoben, auch die dem zweiten Eutektikum entsprechende Schmelzzone.

Im binären System Hydrochinon (172·5°):Antipyrin (112°) wurden von Kremann[1]) zwei verschiedene Verbindungen im Verhältnis 2:1 und 2:3 mit den Eutektika 101°, 116·5° und 118° gefunden. H. Rheinboldt[2]) bestätigte diese Angaben und fand für die Eutektika 102·5°, 118·5°, 120·5°. Die Existenz zweier Verbindungen

[1]) R. Kremann und O. Haas, Mh. Chem. **40** (1919) 164. [2]) H. Rheinboldt, J. prakt. Chem. **111** (1925) 262.

kann auch im mikroskopischen Präparat in einfacher Weise zur Anschauung gebracht werden. Das Präparat wird wieder in der Weise hergestellt, daß man zuerst das höher schmelzende Hydrochinon schmilzt und dann das Antipyrin hinzufügt, indem man das Präparat auf den etwa 120° warmen Heiztisch legt und 2 bis 5 Minuten liegen läßt. Das Antipyrin kristallisiert träg, es ist von Vorteil, mit einer Nadel am Rand zu kratzen und dann das Präparat auf einer etwa 30° bis 50° warmen Platte liegen zu lassen, wobei allmählich auch die Kristallisation in der Kontaktzone eintritt. In Abb. 10 nimmt die



Abb. 10.

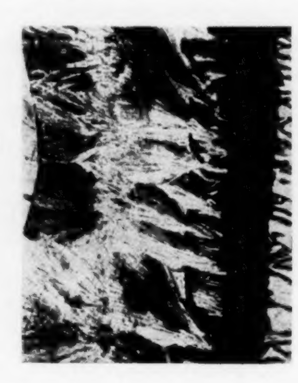


Abb. 11.



Abb. 12.

Abb. 10. Links oben Hydrochinon, Kontaktzone sehr breit.
Abb. 11 bei 103°. Eutektische Schmelze zwischen Antipyrin (rechts) und einer Molekülverbindung.
Abb. 12 bei 121°. Antipyrin vollständig geschmolzen, die beiden Kristallstreifen entsprechen zwei verschiedenen Molekülverbindungen. Rest von Hydrochinon am linken Bildrand.

Kontaktzone einen breiten Teil des Bildes ein. Die rechte Grenze tritt erst deutlich in Abb. 11 nach Abschmelzen des untersten Eutektikums oberhalb 102° hervor. Abb. 12 wurde oberhalb 121° aufgenommen, nachdem bei 118° das mittlere und bei 120° das oberste Eutektikum zu schmelzen begann. Die beiden zurückgebliebenen Streifen sind die beiden von Kremann gefundenen Molekülverbindungen. Man kann bei weiterem Erhitzen auch feststellen, daß die dem Antipyrin näher liegende Molekülverbindung später schmilzt als die in der Mitte liegende.

Um eine Isomorphiebeziehung zweier Stoffe zu erkennen, bedient man sich im allgemeinen der Impfwirkung, die darauf beruht, daß

Keime in der Schmelze eines isomorphen Stoffes so weiterwachsen, als ob es sich um die Schmelze des chemisch identischen Stoffes handeln würde. Ein positiver Erfolg nach Animpfen einer etwas unterkühlten Schmelze ist nicht immer eindeutig, da manchmal durch die Berührung allein eine Anregung für die Kristallisation erfolgt. Auch muß das Impfen bei Vorliegen des Typus III nach ROOZEBOOM[1]) wegen der Schmelzpunktdepression immer versagen. Mit Hilfe der neuen Kontaktmethode können diese Schwierigkeiten vermieden werden. Es sollen nur zwei Fälle, nämlich die Isomorphie des Typus I und Typus III nach ROOZEBOOM besprochen werden, bei denen die Mischungsreihe vollständig ist.

Die Erstarrungskurve des Typus I verläuft stetig von dem Erstarrungspunkt des Stoffes *A* zu dem des Stoffes B. Als Beispiel sei Stilben (125°), Azobenzol (67·5°)[2]) angeführt. In Präparaten, wo sich die beiden Stoffe berühren, kann man beim Abkühlen unter dem Schmelzpunkt des niedriger schmelzenden Azobenzols die Kristalle des Stilbens in gleicher optischer Orientierung in der gelben Schmelze des Azobenzols weiterwachsen sehen. Bei Wiedererwärmen des erstarrten Präparates läßt sich deutlich verfolgen, daß das Schmelzen im reinen Azobenzol beginnt und der Schmelzpunkt in der Mischzone allmählich von dem des Azobenzols zu dem des Stilbens ansteigt.

Bei Typus III geht die Kurve durch ein Minimum. In der Literatur finden sich einige Beispiele für diese Art der Isomorphie, wie z. B. Azobenzol, Dibenzyl[3]); Naphthalin, β-Naphthylamin[4]) usw. Durch die eigenen Untersuchungen konnte ein neues Beispiel für Typus III bei den Substanzen *s*-Trinitrobenzol und Pikrinsäure gefunden werden. Die kristallochemische Verwandtschaft der beiden Stoffe hat bereits GROTH[5]) erwähnt und die große Ähnlichkeit der Kristallformen hervorgehoben. *s*-Trinitrobenzol kristallisiert rhombisch-bipyramidal, Pikrinsäure aber rhombisch-pyramidal. Da das Trinitrobenzol polymorph ist, mußte untersucht werden, ob und mit welcher der drei Modifikationen die nur in einer Kristallform zu er-

[1]) H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Z. physik. Chem. **30** (1899) 385. [2]) PASCAL und NORMAND, Bull. Soc. chim. Paris [4] **13** (1913) 151, zitiert nach J. HOUBEN, Die Methoden der organischen Chemie. Verlag G. Thieme, Leipzig 1925, S. 1164. [3]) BECK, Z. physik. Chem. **48** (1904) 652 zit. nach J. HOUBEN, Die Methoden der organischen Chemie, S. 1164/5. [4]) R. RUDOLFI, Z. physik. Chem. **66** (1909) 728. [5]) P. GROTH. Elemente d. physikal. u. chem. Kristallographie 1921, S. 286.

haltende Pikrinsäure isomorph ist. *s*-Trinitrobenzol als stabile Modifikation zeigt mit Pikrinsäure keine Isomorphiebeziehung, die höher schmelzenden stabilen Trinitrobenzolkristalle (123·5°) können in der unterkühlten Pikrinsäureschmelze ($F = 122°$) nicht weiterwachsen, an der Berührungszone erhält man ein Eutektikum von 114°. Anders ist es mit der bei 110° schmelzenden Modifikation des Trinitrobenzols, die manchmal bei nicht zu rascher Abkühlung spontan, meist aber durch Umwandlung aus der bei rascher Abkühlung stets entstehenden Modifikation III mit dem Schmelzpunkt $F = 106°$ beim Erwärmen entsteht. Die Pikrinsäurekristalle üben an der Berührungszone auf die instabile Modifikation III eine Impfwirkung aus, was beim Erwärmen ab etwa 70° deutlich als Umwandlung erkannt werden kann.

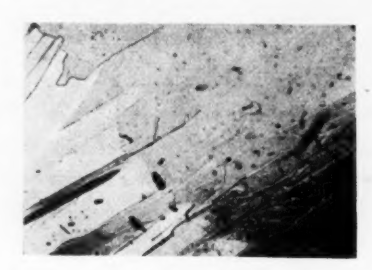


Abb. 13. Isomorphie von Pikrinsäure (rechts) und *s*-Trinitrobenzol (links).

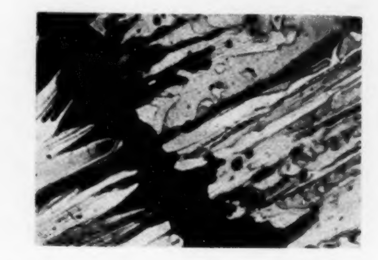


Abb. 14 bei 109·5°. Mischkristalle des Minimumgemisches geschmolzen.

Erwärmt man über 110° hinaus, so schmilzt das *s*-Trinitrobenzol vollkommen. Beim Abkühlen kann man deutlich verfolgen, wie die Pikrinsäurekristalle in gleicher optischer Orientierung in der Trinitrobenzolschmelze weiterwachsen und schon bei 108° alles zum Erstarren gelangt ist. Erwärmt man neuerdings, so tritt der Beginn des Schmelzens an einem innerhalb der Kontaktzone liegenden Streifen, der einer bestimmten Art von Mischkristallen entspricht, bei 109° ein und schreitet rasch gegen die instabilen, schon bei 110° schmelzenden Trinitrobenzolkristalle vor. Würde es sich um Typus I nach Roozeboom handeln, so müßte im Gegenteil der Schmelzpunkt der Mischkristalle innerhalb der schmalen Kontaktzone verhältnismäßig rasch von 110° bis 122° ansteigen. Das Minimum der Kurve liegt anscheinend nahe dem Trinitrobenzolende der Mischungsreihe. In Abb. 13 sieht man die dicken Kristalle von der einen Reinsubstanz durch die Grenzzone zur anderen Reinsubstanz in gleicher Strahlen-

richtung ziehen, sie sind in diesem Fall von rechts (Pikrinsäure) nach links gegen die Trinitrobenzolschmelze gewachsen. In Abb. 14 beginnen über 109° die dem Minimum entsprechenden Mischkristalle zu schmelzen.

Beliebige Mischungen von Trinitrobenzol und Pikrinsäure erstarren zu vollkommen einheitlichen Mischkristallen, deren Schmelzpunkt einen Mittelwert zwischen 109° und 123° hat. Pikrinsäurearme Mischungen kristallisieren spontan wie die anderen Mischungen in der der Modifikation II ($F = 110°$) entsprechenden Form. Sie lassen sich ohne weiteres beim Erwärmen spontan oder durch Impfung in die der stabilen Modifikation entsprechende Form umwandeln. Solche Mischkristalle, die vor der Umwandlung etwa einen Schmelzpunkt von 111° haben, schmelzen nach der Umwandlung etwa bei 119°. Pikrinsäurereiche Mischkristalle (die genaue Abgrenzung wurde nicht näher untersucht) geben ihre beim Erstarren aus der Schmelze erhaltene Kristallform weder spontan noch bei Erwärmen unter Impfung auf.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

Innsbruck, Pharmakognostisches Institut der Universität.

Bücherschau.

K. L. Wolf und W. Troll, Goethes morphologischer Auftrag. Versuch einer naturwissenschaftlichen Morphologie. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1940. Mit 16 Abb. im Text. Kart. 2.80 RM. (Erscheint auch als Heft 1 der Sammlung „Die Gestalt", herausgegeben von W. Pinder, W. Troll und K. L. Wolf.)

Es ist wahrlich kein Zufall, daß uns Goethe den Begriff der Morphologie geschenkt hat. Freilich hat er auch hier seine Vorläufer: Jungius, Rivinus-Bachmann und nicht zuletzt Leibniz sind unter die Begründer einer Morphologie der Pflanzen zu rechnen. Allein erst Goethe hat in seiner Metamorphose der Pflanzen 1790 die Bedeutung von Gestalt und Form hervorgehoben und weiter noch den Gedanken von Verwandlung und Entwicklung geäußert. Goethe, der die Natur eher mit dem Auge des gestaltenden Künstlers als dem Blick des zergliedernden Naturforschers betrachtete, vollbrachte damit das seiner Natur Gemäße. Sagt er doch an anderer Stelle von sich: „Das Recht, die Natur in ihren einfachsten, geheimsten Ursprüngen sowie in ihren offenbarsten, am höchsten auffallenden Schöpfungen, auch ohne Mitwirkung der Mathematik, zu betrachten, zu erforschen, zu erfassen, mußte ich mir, meine Anlagen und Verhältnisse zu Rate ziehend, gar früh schon anmaßen."

Heute — 150 Jahre nach dem Erscheinen von Goethes Arbeit — unternehmen es nun ein Botaniker und ein Physikochemiker, erneut auf den Begriff der Gestalt mit Nachdruck hinzuweisen, dessen Bedeutung vor allem in Physik und Chemie noch nicht zu allgemeiner Geltung gelangt ist.

Wie wir erfahren, mag es in der Botanik, in der Zoologie und allenfalls noch in der Physiologie damit wohl besser bestellt sein. Aber in der Physik und Chemie hat die Frage nach den quantitativen Zusammenhängen das Interesse für die qualitativen Eigenschaften unserer unbelebten Umwelt, die sich nun einmal in Form und Gestalt am augenfälligsten spiegeln, verkümmern lassen und zurückgedrängt. Hier wird nun eindringlich auf die Wichtigkeit der Form des Einzelatoms, die räumliche Lagerung der Atome im Molekül und die entsprechenden Symmetrieverhältnisse hingewiesen und die Möglichkeit einer chemischen Morphologie erörtert.

Wir wollen diesem Versuch einer naturwissenschaftlichen Morphologie mit warmem Herzen, und nicht wie Goethes Zeitgenossen dem Erscheinen der Pflanzenmetamorphose kalt, fast unfreundlich begegnen. Es sei dabei dem Berichterstatter erlaubt, sich auf das physikalisch-chemische Gebiet zu beschränken. Die biologischen Fragen berühren ihn nicht weniger — aber begreiflicherweise steht er ihnen mit der Unsicherheit des interessierten Laien gegenüber und vieles drängt sich ihm auf, dessen Beantwortung hier nicht aufgeworfen werden kann.

Vor allem fragt man sich, warum dieser Versuch nicht damit beginnt, das unstreitig schon vorhandene, großartige Material in der Physik und Chemie einmal wirklich zusammenfassend zu sichten? Warum wird viel von der Gegenwart und von der Zukunft alles verlangt, da ungehobene Schätze in der Vergangenheit schlummern? Wie fruchtbar morphologische Betrachtungsweisen sein können, ist

längst erwiesen — man denke an die Arbeiten von KEKULÉ, LE BEL und VAN 'T HOFF, die die Chemie um Jahrzehnte vorwärts schoben trotz KOLBES schroffer und letzten Endes steriler Kritik. Ist nicht die Schaffung einer neuen physikalischen Anordnung in ihrer Grundform ein Stück Morphologie? Könnte man nicht das qualitativ Gemeinsame physikalischer Apparate zur Beobachtung verschiedener Effekte einmal klar herausstellen? Ist es nicht heute eine der vornehmsten Aufgaben in der Chemie, ganz bestimmte — in der belebten Natur vorhandene oder auch nicht vorhandene — Anordnungen von Atomen und Molekülen ganz bestimmter Form und Gestalt aufzubauen? Schaffen wir nicht heute die Eigenschaften der tierischen und pflanzlichen Fasern gestaltend nach? Werden nicht Naturstoffe vom Chemiker aufgebaut, mit denen er, ein neuer Prometheus, Entwicklung und Gedeihen von Pflanze, Tier und Mensch entscheidend beeinflußt? Kommt da nicht alles auf Lagerung und Formgebung an, auf wahre schöpferische Morphologie? Erhielten wir nicht vom regelmäßigen Bau der Kristalle die tiefsten Einblicke in das Wirken formgebender Kräfte?

Freilich, ob man sich qualitativ morphologischer, ob quantitativ rechnender Forschung verschreibt, ist eher Sache der Veranlagung als der Überzeugung. Niemand hat das besser gewußt als wieder GOETHE, wenn er schreibt: „Ich höre mich anklagen, als sei ich ein Widersacher, ein Feind der Mathematik überhaupt, die doch niemand höher schätzen kann als ich, da sie gerade das leistet, was mir zu bewirken völlig versagt worden.“

Aus diesen und den eingangs zitierten Worten GOETHES geht klar hervor, daß es Sache persönlichster Veranlagung ist, die Welt entweder im Sinne KANTS intuitiv-synoptisch oder diskursiv-logisch zu betrachten und zu bewerten. Beide miteinander harmonisch zu verbinden, ist eine dringende Aufgabe unserer darin noch zwiespältigen Zeit. Ansätze für einen planvollen Ausbau einer bisher noch nicht hinreichend gewürdigten Morphologie der Naturwissenschaften sind offenbar vorhanden. In diesem Sinne ist die Lektüre der vorliegenden Schrift als anregend und nachdenklich stimmend allen Naturwissenschaftlern zu empfehlen.

Clusius.

P. W. Danckwortt, Lumineszenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht. Ein Hilfsbuch beim Arbeiten mit den Analysenlampen. Gemeinsam bearbeitet mit J. EISENBRAND. 4. erweiterte Auflage. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1940. VIII, 241 S. 16 Tafeln und 66 Mitteilungen. Brosch. 10.— RM., geb. 11.20 RM.

Die in rascher Folge erschienenen Neuauflagen der DANKWORTTschen Lumineszenzanalyse beweisen die Bedeutung und die Wertschätzung, deren sich dieses Werk erfreut. Auch die 4. Auflage, an deren Bearbeitung wiederum Herr Dr. EISENBRAND mitgewirkt hat, zeugt von der großen Sorgfalt und Erfahrung der Verfasser.

Im ersten Teil des Buches folgt auf einen einleitenden Abschnitt über die Theorie der Lumineszenzerscheinungen die Beschreibung und kritische Würdigung der verschiedenen Einrichtungen zur Anregung und Beobachtung der Lumineszenz. In diesem Zusammenhang wird auch die Auswirkung verschiedener Einflüsse, wie z. B. Form und Reinheitsgrad des Untersuchungsmaterials, der Einfluß von Lösungsmitteln, von Temperatur und p_H-Wert der Lösung, in ihrer Bedeutung für qualitative und quantitative Beobachtungen an Beispielen gezeigt. Den Abschluß des

ersten Teils bilden die Abschnitte über Fluoreszenz-Photographie und -Mikroskopie sowie über die Anwendung der UV-Photographie.

Der zweite Teil bringt Ausschnitte aus den wichtigsten Anwendungsgebieten der Lumineszenzanalyse. An zahlreichen Beispielen wird die Prüfung von anorganischen, organischen und pharmazeutischen Produkten, von Mineralen, Perlen und Edelsteinen besprochen. Eine eingehende Behandlung findet auch ihr Einsatz zur Betriebskontrolle in Gerberei, Papierfabrikation, Textil-, Lack- und Farb-, Gummi-, Silicat-, Öl-, Teer- und Zuckerindustrie sowie ihre Bedeutung als analytisches Hilfsmittel in Biologie, Medizin und Nahrungsmittelchemie. Das Buch schließt mit einer Würdigung der Bedeutung der Analysenlampe für die Arbeit des Kriminalisten und des Kunstsachverständigen.

Das Buch bietet eine Fülle von Anregungen und erleichtert die Einarbeitung in das interessante Gebiet der Lumineszenzanalyse, zumal auch die einschlägigen Originalarbeiten an Hand des umfangreichen Literaturverzeichnisses leicht aufzufinden sind.

Die Ausstattung des Werkes, insbesondere die Wiedergabe der zahlreichen Abbildungen, ist vorzüglich. Es besteht kein Zweifel, daß auch die 4. Auflage der „Lumineszenzanalyse“ eine warme Aufnahme finden wird. *W. Schuhknecht.*

G. Jander und H. Spandau, Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. Verlag von Julius Springer, Berlin 1940. 436 S. mit 106 Abbildungen im Text. Geb. 7.50 RM.

Wenn es auf einem Gebiet wie dem der Anorganischen Chemie bereits eine ganze Anzahl von guten Lehrbüchern verschiedener Darstellung und verschiedenen Umfanges gibt, kann man zweifelhaft sein, ob ein weiteres neu hinzukommendes Buch für sein Erscheinen eine wirkliche Berechtigung besitzt. Im Fall des vorliegenden Buches von G. Jander und H. Spandau schwinden jedoch diese Zweifel in gleichem Maße, wie man im Studium des Buches fortschreitet. In der Darstellung spiegeln sich auf jeder Seite die langjährigen didaktischen Erfahrungen des verantwortungsbewußten Hochschullehrers wieder, der durch eigene Forschungsarbeit mit seinem Fachgebiet immer in engstem Kontakt geblieben ist.

Das Buch von G. Jander und H. Spandau nennt sich „Kurzes Lehrbuch der Anorganischen Chemie“. Das Programm des Buches umreißen die Verfasser im Vorwort folgendermaßen: „Das Buch ist zunächst einmal gedacht für alle diejenigen, welche, wie Mediziner, Naturwissenschaftler und Techniker, die Chemie als Hilfswissenschaft benötigen. Es soll aber auch dem Berufschemiker bei seinen ersten Studiensemestern helfen und ihn nach Schaffung einer soliden Grundlage auf elementare Weise auch für die vielseitigen Probleme und Arbeitsgebiete der modernen anorganischen Chemie erstmalig interessieren“. Der zweite Programmpunkt ist nach Einführung der neuen Studienordnung für Chemiker (ab 1939) besonders bedeutungsvoll geworden, da dem Studenten schon zu Beginn seines Studiums in möglichst knapper, aber doch auch in möglichst anschaulicher, auf dem Experiment aufbauender Weise ein ausreichender und gründlicher Überblick über den Gesamtbereich der anorganischen und allgemeinen Chemie vermittelt werden muß. Dieses Ziel wird durch die Stoffauswahl und Anordnung in ganz hervorragendem Maße erreicht. Die ersten 330 Seiten folgen im großen und ganzen dem allgemein üblichen Gang der Experimentalvorlesungen. Doch werden die

technisch besonders wichtigen Kapitel „Kohlenstoff“ und „Metalle“ gleich nach der Besprechung des Wassers, der Luft, des Sauerstoffes, Wasserstoffes und Stickstoffes gebracht, also sehr weit nach vorn gerückt. Das bringt mehrere didaktische Vorteile. Sehr gut geglückt ist nach Ansicht des Referenten der Einbau der wichtigsten Grundzüge der allgemeinen Chemie in den ersten Teil des Buches. Daß z. B. die Gleichgewichtslehre und das Massenwirkungsgesetz eine zusammenhängende Darstellung in einem besonderen Kapitel erfahren, ist vom didaktischen Standpunkt aus besonders zu begrüßen. Das gleiche gilt für den Abschnitt über das Wesen der wässerigen Lösungen. Der Rest des Buches enthält eine Reihe von Übersichtskapiteln über einzelne Stoffklassen (z. B. Komplexverbindungen, Hydride, Oxydhydrate und Hydroxyde), über Kolloidchemie, Geochemie, intermetallische Verbindungen bzw. Phasen sowie über einige moderne Arbeitsrichtungen der anorganischen Chemie. Es handelt sich um Themen, deren Herausnahme aus dem allgemeinen Teil, in dem sie nur verstreut gebracht werden könnten, den Vorteil einer zusammenhängenden und gründlichen Darstellung mit sich bringt. Diese zusammenfassenden Kapitel, die wohl hauptsächlich den Berufschemikern zugute kommen dürften, erscheinen besonders gut gelungen und werden den Studenten zweifellos manche Anregung geben. Es wäre aber zu wünschen, daß dieser Teil des Buches bei einer Neuauflage durch einige weitere Kapitel vermehrt würde. Die Magnetochemie z. B. sollte ebenfalls berücksichtigt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich das ganze Buch durch systematischen und übersichtlichen Aufbau sowie durch eine sehr klare Darstellung und oft verblüffend einfache Gedankenführung auszeichnet. Es ist anzunehmen, daß sich das Buch sehr bald an zahlreichen Hoch- und Fachschulen einführen wird, wozu der niedrig gehaltene Preis wesentlich beitragen dürfte. *Schleede.*

Autorenregister von Band 187.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.